

**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
Кафедра технології переробки нафти, газу та твердого палива**



**Державне підприємство
«Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут
(УХІН)»**



**Північно-Східний науковий центр
НАН України і МОН України**



СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

**Тези доповідей
III Міжнародної науково-технічної
конференції**

16-17 квітня 2020 року

**Присвячена 135-річчю заснування кафедри
«Технології переробки нафти, газу та твердого палива»**

Харків 2020

Програмний комітет:

Співголови:

Рищенко І.М., д.т.н., проф., директор Інституту хімічної технології та інженерії
НТУ «ХП»,

Ковальов Є.Т., д.т.н., проф., директор ДП «УХІН».

Члени комітету:

Васильєв Ю.С., д.т.н., проф., ДП «УХІН»,

Мірошніченко Д.В., д.т.н., проф., НТУ «ХП»,

Чешко Ф.Ф., д.т.н., с.н.с., ДП «УХІН».

Організаційний комітет:

Співголови:

Мірошніченко Д.В., д.т.н., проф., НТУ «ХП»,

Борисенко О.Л., к.т.н., с.н.с., ДП «УХІН».

Члени комітету:

Григоров А.Б., к.т.н., доц., НТУ «ХП»,

Карножицький П.В., к.т.н., доц., НТУ «ХП»,

Лаврова І.О., к.т.н., доц., НТУ «ХП»,

Назаров В.Н., к.т.н., доц., НТУ «ХП»,

Сінкевич І.В., к.т.н., доц., НТУ «ХП»,

Скрипник Є.О., к.т.н., доц., НТУ «ХП»,

Богоявленська О.В., к.т.н., НТУ «ХП»,

Зеленський О.І., к.т.н., ДП «УХІН»,

Тульська А.Г., к.т.н., доц., НТУ «ХП»,

Шумейко В.М., к.т.н., НТУ «ХП»,

Білець Д.Ю., НТУ «ХП»,

Івах О.О., НТУ «ХП»,

Калекін Ю.В., ПСНЦ НАН України і МОН України.

С-91 Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей
III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. / укл.
Мірошніченко Д.В. – Харків, ТОВ «Планета-Прінт». – 84 с.

ISBN 978-617-7751-72-3

Подано тези доповідей науково-технічної конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин» за теоретичними та практичними результатами наукових досліджень і розробок, які виконані викладачами вищої школи, науковими співробітниками, аспірантами, студентами, фахівцями різних організацій і підприємств.

ЗМІСТ

Секція І

ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

Zhang Xiaobin, Miroshnichenko D.V., Tulskaya A.G., Bogoyavlenskaya E.V. Co-processing of coal and plastic waste a review	5
Zubkova W., Strojwas A., Kaniewski M. Influence of the presence of nano-chalices in the extracts of swollen grains of a higher rank coal on the swelling degree of such grains and the composition of volatile products of their destruction	7
Білець Д.Ю. Підготовка кам'яновугільних фусів до утилізації	10
Данило І.І., Крутько І.Г. Створення твердої вуглецевої піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку	13
Демчук Ю.Я., Гунька В.М., Пиш'єв С.В., Сідун Ю.В. Застосування феноло-крезоло-формальдегідної смоли як адгезійної добавки до бітумів	15
Десна Н.А., Коваль В.В., Фатенко С.В. Розмолотдатність вугілля. Зв'язок з показниками складу, будови і властивостей	17
Зеленський О.І. Поліпшення фізико-хімічних властивостей металургійного коксу	19
Івах О.О., Назаров В.М. Аналіз фурфуролу	21
Кормер М.В., Шмельцер К.О., Лялюк В.П., Ляхова І.А. Попередження змерзання вугільних концентратів у зимовий період при використанні кремнійорганічного полімеру	23
Кузьмініх А.О., Карножицький П.В. Отримання модифікованих гумінових речовин бурого вугілля та їх сорбційні властивості	26
Мірошніченко І.В., Мірошніченко Д.В., Шульга І.В., Балаєва Я.С. Теплота згоряння коксу	29
Руднєва К.Є., Карножицький П.В. Ресорбція міді у розчин з системи гумат-метал	31
Скрипник Є.О. Виробництво формованого коксу	34
Слюзар А.В., Буклів Р.Л., Мельник Ю.Я., Якименко Я.О., Милютин П.В. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню. Електрохімічна регенерація поглинального розчину	36

Фатєєв А.І., Шендрік Т.Г.

Вплив природних водорозчинних сполук на корозійну активність солоного вугілля (СВ)40

Шмельцер К.О., Кормер М.В., Лялюк В.П., Ляхова І.А.

Дослідження впливу способів отримання та внесення ацетатів у вугільну сировину на температуру її змерзання42

Секція II

НАФТОПЕРЕРОБКА І НАФТОХІМІЯ, ХІМОТОЛОГІЯ ПАЛЬНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Бойченко С.В., Калмикова Н.Г.

Джерела втрат нафтопродуктів під час різних технологічних операцій з ними 44

Григоров А.Б.

Метод визначення адгезійних властивостей пластичних мастил48

Григоров А.Б., Троценко О.В.

Деякі аспекти виробництва автомобільних бензинів Євро 550

Гринишин К.О., Червінський Т.І., Братичак М.М., Гринишин О.Б.

Характеристика продуктів піролізу гумових відходів52

Замікула К.О., Тertiшний О.О., Тertiшна О.В., Соколова Л.О.

Дослідження кінетики утворення кристалів парафіну в мазуті54

Калініченко О.О., Головенко В.О., Росенко К.В.

Синтез каталізаторів допалу дизельної сажі двигуна автомобіля58

Мардупенко О.О., Сінкевич І.В.

Антикорозійні властивості бітумних матеріалів на основі вторинної сировини62

Набіль Абдель Сатер, Чернявський А.В.

Використання діелектричної проникності нафти для прогнозування напрямку її переробки64

Нагурський А.О., Корчак Б.О., Хлібишин Ю.Я., Червінський Т.І.

Гумова крихта як ефективний модифікатор бітумів66

Ткачук В.В., Топільницький П.І., Романчук В.В.

Одержання дизельного палива з покращеними екологічними властивостями68

Топільницький П.І., Романчук В.В., Ярмола Т.В., Зінченко Д.В.

Дослідження фізико-хімічних властивостей важких нафт Яблунівського родовища72

Умбарова М., Богоявленська О.В.

Визначення фізико-хімічних властивостей нафти родовища Мангишлаку75

Хлібишин Ю.Я., Гринишин О.Б., Донченко М.І.

Методи зміни групового складу сировини у виробництві бітумів77

Червінський Т.І., Прокоп Р.І., Нікітіна Н.В.

Вивчення відмінностей термічної стійкості мінеральних та напівсинтетичних моторних олив79

СЕКЦІЯ І ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

УДК 543.657.5:(083.76)

CO-PROCESSING OF COAL AND PLASTIC WASTE A REVIEW

Zhang Xiaobin, D.V. Miroshnichenko,
A.G. Tulskeya, E.V. Bogoyavlenskaya

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

The effective recycling processes for plastic waste represent a major challenge in the protection of the environment and natural resources, because the consumption of plastic is on increase. Disposing of wastes in a landfill is not a solution, essentially because, apart from it being increasingly difficult to find suitable places for building technically adequate landfills, it is still not well established what the long-term effects of their degradation could be. Incineration of plastic waste to produce heat may be a possibility, but its organic content would be totally destroyed.

Keywords: plastic waste, coal, polyethylene, polyolefin, environmental, modifiers, plasticity.

An EU directive has set the minimum recovery and recycling targets of polymer wastes as 50 and 25 wt %, respectively, which is to be met within the next few years. These stringiest targets create the need for a number of effective alternative strategies.

New concepts in plastic waste recycling have emerged so that now such wastes can be used to replace fossil fuels, either as an energy source or as a secondary raw material. The objective of numerous researches is to explore the modification of thermoplastic properties of coal in order to assess the relevance of adding plastic waste to coal for the production of metallurgical coke, co-pyrolysis and manufacturing polymer-coal composite.

Many studies are devoted to the use of coal of varying degrees of metamorphism and plastics waste, such as low and high density polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyethylene terephthalate, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, etc.

The most widespread methods for the disposal of plastics are their joint coking with coal, burning with coal and the development of new composite materials. Processes such as joint coking of coal and plastic waste have been introduced into the industry.

Due to the fact that the highest added value of products is obtained in the production of new forms of carbon polymers, it is necessary to increase the volume of research in this direction.

The carbonization of coal aimed at production of metallurgical coke has been considered as one possible route for recycling plastic wastes of different structure and origin.

There are many approaches to applying of plastic waste as a modifier of coke properties. In two bituminous coals of different rank and thermoplastic properties were used as a base component of blends with plastic wastes such as high-density polyethylene (HDPE), low-density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), poly(ethylene terephthalate) (PET), and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS).

In all cases, the addition of plastic waste led to a reduction in Gieseler maximum fluidity, the extent of the reduction depending on the fluidity of the base coal, and the amount, the molecular structure, and the thermal behavior of the polymer. As a consequence, the amount of volatile matter released by the plastic waste before, during, and after the maximum fluidity of the coal and the hydrogen-donor and hydrogen-acceptor capacities of the polymer were concluded to be key factors in influencing the extent of the reduction in fluidity and the development of anisotropic carbons. The incorporation of the plastic to the carbon matrix was clearly established in semicokes produced from blends of a high-fluid coal and the plastic tested by SEM examination.

The 50 g co-carbonization test of blend coals with two high-volatile bituminous coals and two low-volatile bituminous coals and added waste plastics (PE, PP, PS and PET) under 1.33 kPa was investigated at a plastic addition ratio of 2-10 %.

Сервісна обробка вугілля та пластичних відходів: огляд відходів

Чжан Сяобін, аспірант, Д.В. Мірошніченко, доктор технічних наук,
А.Г. Тульська, канд. техн. наук, доц., О.В. Богоявленська, канд. техн. наук, доц.
(НТУ «ХПІ»)

Ефективні процеси, що переробляють вторинну сировину, для пластмасових відходів представляють головний виклик в захисті довкілля і природних ресурсів, тому що споживання пластмаси є підвищені. Розпорядження відходами в закапуванні сміття – не рішення, по суті, тому що, не кажучи вже про це, будучи все більше і більше важким, щоб знайти відповідні місця для будівництва технічно адекватних закапувань сміття, це все ще не добре встановив, чим змогла бути віддалений післядія їх деградація. Спалювання пластмасових відходів, щоб робити жару, можливо, є можливістю, але його органічний вміст був би повністю знищений.

Ключові слова: пластмасові відходи, вугілля, поліетилен, поліолефін, екологічний, модифікатори, пластичність.

INFLUENCE OF THE PRESENCE OF NANO-CHALICES IN THE EXTRACTS OF SWOLLEN GRAINS OF A HIGHER RANK COAL ON THE SWELLING DEGREE OF SUCH GRAINS AND THE COMPOSITION OF VOLATILE PRODUCTS OF THEIR DESTRUCTION

W. Zubkova, A. Strojwas, M. Kaniewski

Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University, Poland

It was established that paracetamol (PR) and naproxen (NP) added to the charge in the amount of 2 % wt change the thermal behavior of studied higher rank coals in a different way. The results of the research show that expired paracetamol (that contains an active substance with proton-donor properties) can be used as an additive to the charges of coals with a dangerous coking pressure. The addition of paracetamol changes the composition of the volatile products of destruction. This reduces the volume of the layer of swollen grains along with the coking pressure. It is suggested that nano-chalices present in the 'mobile phase' catalyze undesirable secondary reactions between volatile products. These secondary reactions increase the swelling of coal grains.

Keywords: volatiles, TG/FT-IR, STEM-HAADF.

The formation of a dangerous coking pressure during coal coking and the explanation of the ability to control this process remain topical problems of modern coke-making. Despite numerous investigations presented in the literature on subject [1-4], the mechanism of generation of coking pressure leaves a lot of ambiguity. It is indisputable that dangerous coking pressure on the walls of coking chambers during coking of coals appears when the heated charge increases its volume [5] or an excessive expansion of the charge caused by development of pore structure takes place [6]. In our previous publication [7] it was determined that NP additive caused 1.2-fold greater increase in volume of the heated charge at the stage of coal grain swelling. However, under the influence of PR, 1.4-fold reduction in volume was observed that is characteristic of a carbonized coal without additives. Taking into account the aforementioned, the authors aimed to investigate factors that can influence the thermal behavior of coal under the influence of additives.

A commercial sample of a Polish higher rank coal, the characteristics of which are presented in Table 1, was the object of analysis.

Table 1

The main characteristics of coal

Samples	Proximate Analysis						Gieseler Plastometry			
	W ^a , %	V ^{daf} , %	A ^d , %	FSI	RI	R ₀	t ₁ , °C	t _{max} , °C	t ₃ , °C	F _{max} , ddpm
coal	10.0	22.0	7.0	7.0	77	1.33	433	469	496	160

The samples of the coal and its blends with additives (PR and NP) were subjected to pyrolysis in a TG/FT-IR measuring set and carbonized in a laboratory

unit that made it possible to X-ray the heated charge according to the method described by us earlier [7]. Fig. 1 presents the FT-IR spectra of volatile products of coal destruction that are formed during pyrolysis.

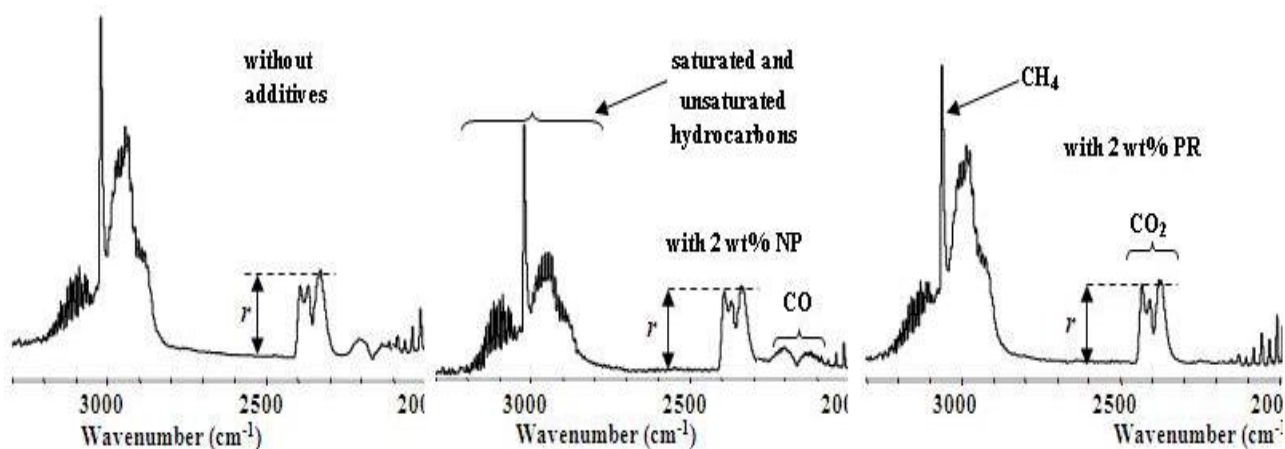


Fig.1 – The fragments of FT-IR spectra of volatile products of coal destruction

The samples of the material from the zone of swollen grains that were obtained during preparation of the cooled charge were extracted in a mixture of chloroform/methanol (50:50) with ultrasound. The additives influenced the composition of the low-molecular phase extracted from the zone of swollen grains. The changes in composition and properties of saturated and unsaturated hydrocarbons caused the modification of the course of thermo-chemical transitions in the organic mass of caking coal. The investigation of the material of extracts was conducted by the STEM-HAADF technique.

The images of particles of the extracts obtained during carbonization with and without addition of NP and PR are presented in Fig. 2. In this figure we see a nano-chalice (a sample without additives), a deformed nano-chalice (a sample with NP), and a degraded nano-chalice (a sample with PR).

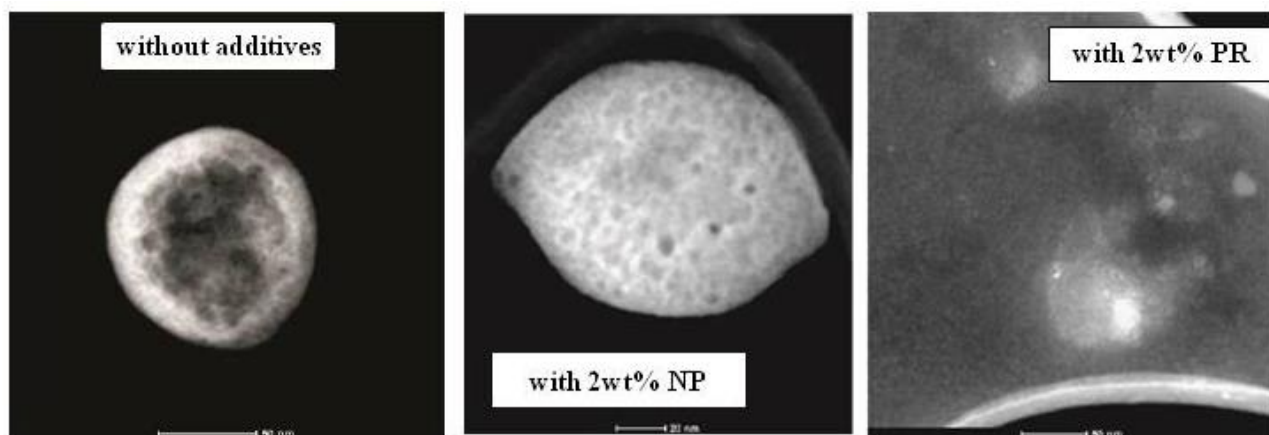


Fig. 2 – The STEM-HAADF images of the material extracted from the zone of swollen grains

It follows from the elemental mapping data (EDX spectra) that the extracted materials contain, apart from organogenic elements (C, O, S, P), other elements such as Si, Fe, Cl, Cu, Al, Na, K, Mg, and Ca.

The nano-chalices of the extract from the charge without additives and with NP additive contain extra Ni and Cr atoms.

Fig. 2 suggests that the addition of paracetamol causes a degradation of the nano-chalices. The degraded nano-chalices do not contain Ni and Cr. This implies that the nano-chalices present in the mobile phase of coal and containing Ni and Cr atoms can be the main reason for the increase in grain swelling and the changes in composition of the volatile products of destruction.

The presented data suggest that the aggregates of heteroorganic compounds (nano-chalices) formed during carbonization of commercial samples of a higher rank coal with additives can be the catalyzers of undesirable secondary reactions in the gas phase of the studied coal.

References

1. Duffy J.J. Understanding the mechanisms behind coking pressure: Relationship to pore structure / J.J. Duffy, D.M. Castro, C.E. Snape, K.M. Steel, M.R. Mahoney // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 2167-2178.
2. Duffy J.J. Influence of thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 1 - A study of single coals of various rank / J.J. Duffy, M.R. Mahoney, K.M. Steel // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 1590-1599.
3. Duffy J.J. Influence of coal thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 2 - A study of binary coal blends and specific additives / J.J. Duffy, M.R. Mahoney, K.M. Steel // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 1600-1615.
4. Duffy J.J. Influence of thermoplastic properties on coking pressure generation: Part 3 – Evidence and role of pore coalescence in the mechanism for pressure generation / J.J. Duffy, O. Scholes, M.R. Mahoney, K.M. Steel // *Fuel*. 2013. Vol. 103. P. 711-718.
5. Nomura S. The effect of volume change of coal during carbonization in the direction of coke oven width on the internal gas pressure in the plastic layer / S. Nomura, T. Arima // *Fuel*. 2001. Vol. 80. P. 1307-1315.
6. Steel K.M. Influence of thermoplastic properties on coking pressure generation: Part IV – Further evidence of the role of bubble coalescence in the mechanism for pressure generation / K.M. Steel, D.M. Castro, J.J. Duffy, C.E. Snape, M.R. Mahoney // *Fuel*. 2014. Vol. 129. P. 102-110.
7. Zubkova V. Investigation of influence of the additives of expired paracetamol (PR) and naproxen (NP) on the changes in volume of heated charge of a higher rank coal / V. Zubkova, A. Strojwas, M. Kaniewski, S. Ziomber // *Fuel*. 2018. Vol. 217. P. 606-616.

ПІДГОТОВКА КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ФУСІВ ДО УТИЛІЗАЦІЇ

Д.Ю. Білець

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

Проведено дослідження з визначення оптимальної кількості кам'яновугільних фусів у суміші з твердим носієм при підготовці їх до утилізації. Розроблені графічні та математичні залежності впливу кількості кам'яновугільних фусів у суміші зі шкаралупою волоського горіху та бурим вугіллям на кількість залиплої маси сумішей у масозмішувачі.

Ключові слова: кам'яновугільні фуси, рослинні залишки, буре вугілля, масозмішувач.

В роботах [1-2] представлено спосіб утилізації в'язких органічних відходів коксохімічного виробництва з отриманням генераторного газу. Одним з головних етапів пропонованого способу є підготовка вихідних матеріалів до переробки.

Було проведено ряд експериментів з визначення оптимальної кількості коксохімічного відходу (на прикладі кам'яновугільних фусів) в суміші з твердим носієм. Мета цих досліджень: отримання сипучої, транспортабельної та стійкої до злежування маси. Проведення дослідження: наважку у вибраному масовому співвідношенні твердого носія та кам'яновугільних фусів завантажували в масозмішувач, в якому підтримувався температурний режим 20 або 60 °С. Наважку витримували 10 хв, після чого розвантажували та визначали масу отриманої суміші після досліду, а також масу суміші, яка налипла на частини пристрою. Таким чином було приготовлено суміші шкаралупи волоського горіху (Ш) та бурого вугілля (БВ) з різним масовим вмістом кам'яновугільних фусів (КФ).

На підставі отриманих даних були побудовані графічні залежності кількості залиплої маси ($ЗМ_{20}$ та $ЗМ_{60}$) від вмісту кам'яновугільних фусів у суміші Ш+КФ та БВ+КФ при 20 та 60 °С (рис. 1, 2) та розроблено математичні залежності (табл. 1, рівняння 1-4), які задовільно описують ці дані.

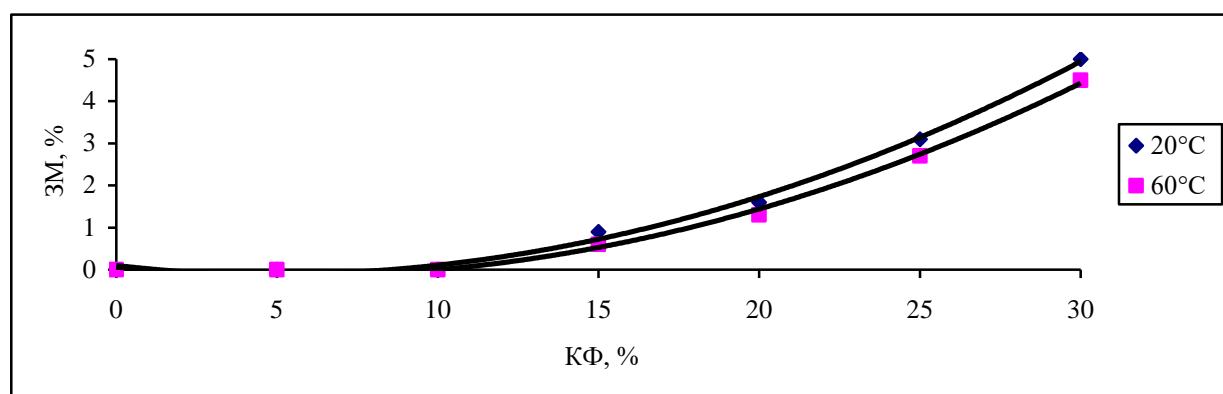


Рис. 1 – Графічна залежність кількості залиплої маси від вмісту кам'яновугільних фусів у суміші Ш+КФ за 20 та 60 °С

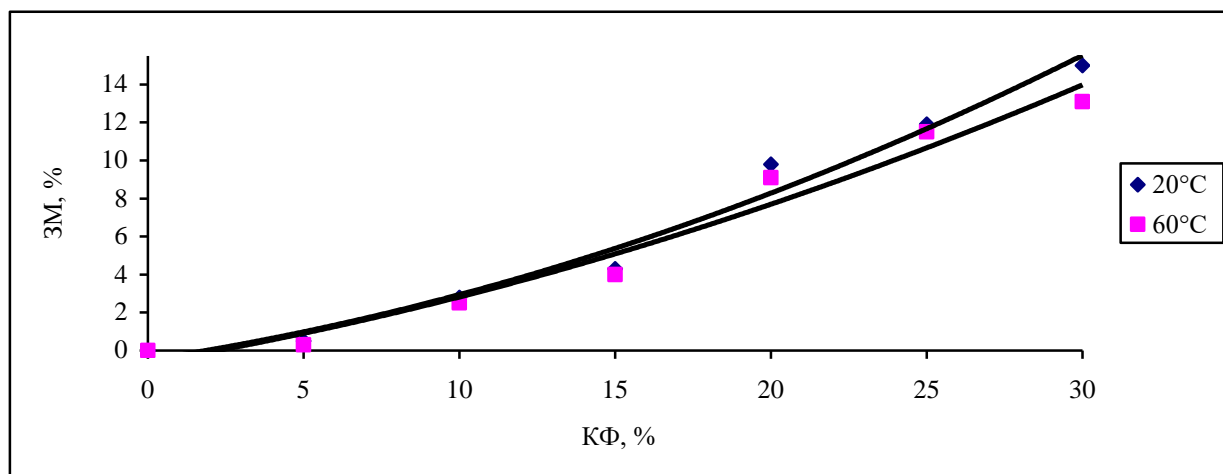


Рис. 2 – Графічна залежність кількості залипкої маси від вмісту кам'яновугільних фусів у суміші БВ+КФ за 20 та 60 °C

Для того, щоб кількість залипкої маси не перевищувало 5 % від загальної суміші необхідно додавати до шкаралупи волоського горіху не більше 30 % кам'яновугільних фусів, а до бурого вугілля не більше 15 % кам'яновугільних фусів.

Таблиця 1

Математичні рівняння та їх статистична оцінка¹

№	Вид рівняння	Статистична оцінка	
		r	R ²
Для сумішей Ш+КФ			
(1)	$3M_{20} = 0,0079 \cdot K\Phi^2 - 0,0743 \cdot K\Phi + 0,0595$	0,998	0,9962
(2)	$3M_{60} = 0,0077 \cdot K\Phi^2 - 0,0871 \cdot K\Phi + 0,1$	0,998	0,9965
Для сумішей БВ+КФ			
(3)	$3M_{20} = 0,0095 \cdot K\Phi^2 + 0,2486 \cdot K\Phi - 0,4952$	0,99	0,9795
(4)	$3M_{60} = 0,007 \cdot K\Phi^2 + 0,2779 \cdot K\Phi - 0,657$	0,984	0,9684

¹ r – коефіцієнт кореляції; R² – коефіцієнт детермінації

Літературні джерела

1. Патент № 136361 UA МПК C10J 3/00. Спосіб отримання генераторного газу / П.В. Карножицький, Д.В. Мірошніченко, Д.Ю. Білець, О.В. Богоявленська, Г.А. Григор'єв. – Заявл. 20.03.2019; опубл. 12.08.2019.
2. D. Yu. Bilets. Utilizing Viscous Organic Coke-Plant Wastes / D. Yu. Bilets, P.V. Karnozhitskiy, P.P. Karnozhitskiy // Coke and Chemistry, 2018, Volume 61, pp. 147-151.

Preparation of tar fuses for utilization

Bilets D.Yu.

Research has been carried out to determine the optimal amount of tar fuses in a mixture with a solid carrier in preparation for utilization. The graphical and mathematical dependences of the influence of the amount of tar fuses in a mixture with walnut shell and brown coal on the amount of sticky mass of mixtures in a mass mixer have been developed.

Keywords: *tar fuses, vegetable residues, coal, mass mixer.*

СТВОРЕННЯ ТВЕРДОЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ ПІНИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ПЕКУ

І.І. Данило, І.Г. Крутько

ДВНЗ «Донецький національний технічний університет»

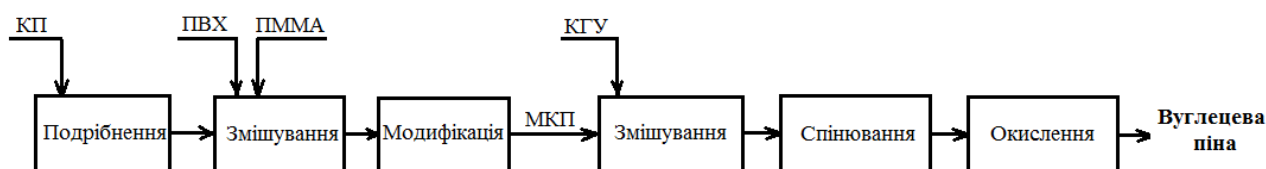
Розроблено спосіб отримання вуглецевої твердої піни на основі модифікованого кам'яновугільного пеку шляхом його спінювання під тиском. Встановлено, що процес отримання вуглецевої піни включає декілька стадій. Стадія окислення поліпшує морфологічні властивості твердої піни.

Ключові слова: кам'яновугільний пек, модифікація, спінювання, окислення, вуглецева піна.

Вуглецеві матеріали з піноподібною структурою – вуглецеві піни – мають великий попит в усьому світі завдяки широкому спектру застосування. Так, вуглецеві піни з закритокомірковою структурою, низьким коефіцієнтом теплопровідності та досить високою міцністю на стискання знаходять застосування в якості високоефективної надлегкої термоізоляції для енергозберігаючих будівель та, зокрема, для аерокосмічної промисловості [1]. Для створення подібних матеріалів застосовують високотемпературну карбонізацію, що обумовлює високу складність та вартісність існуючих технологій. Розробка менш енергоємних та більш дешевих технологій створення вуглецевих твердих пін набуває наразі важливого значення.

Специфічні властивості кам'яновугільного пеку, притаманні аморфним полімерам, обумовлюють можливість використання кам'яновугільного пеку для виготовлення вуглецевих пін на його основі. Для цього необхідно змінювати реологічні властивості пеку з метою збільшення його в'язкості. Направлена зміна властивостей кам'яновугільного пеку може бути здійснена за рахунок хімічного впливу, а саме модифікації полярними полімерами [2]. Модифікований пек володіє відповідними для процесу спінювання властивостями.

Процес створення вуглецевої піни складався з декількох стадій (рис. 1).



КП – кам'яновугільний пек, ПВХ – полівінілхлорид, ПММА – поліметилметакрилат,
МКП – модифікований кам'яновугільний пек, КГУ – комплексний газоутворювач

Рис. 1 – Принципова схема процесу отримання вуглецевої твердої піни

Стадію модифікації кам'яновугільного пеку полівінілхлоридом та поліметилметакрилатом проводили при $t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далі модифікований пек

спінювали під тиском за допомогою комплексного газоутворювача азодикарбонамід-стеарат цинку при температурі 150 °С. Отриману вуглецеву піну піддавали окисленню в повітряному термостаті при температурі до 140 °С.

Встановлено, що стадія окислення твердої піни підвищує пористість з 33 до 42 % та зменшує коефіцієнт теплопровідності до 0,070 Вт/мК, не погіршуючи механічні властивості піни (міцність на стискання до окислення 3,75 кгс/см², після окислення – 3,5 кгс/см²).

На підставі проведених досліджень розроблено технологію отримання твердої вуглецевої піни на основі кам'яновугільного пеку, що створює перспективу використання даного матеріалу в якості теплоізоляції промислового призначення.

Бібліографічний список

1. Krutko I. Carbon foams based on coal tar pitch / I. Krutko, I. Danylo, V. Kaulin // Petroleum & Coal, International Journal for Petroleum Processing, Petrochemistry and Coal Processing. – 2019. – № 61(5). – P. 1102-1111.

2. Krutko I. Kinetics Study of Modified Coal tar Pitch Foaming / I. Krutko, I. Danylo, V. Kaulin // Petroleum & Coal, International Journal for Petroleum Processing, Petrochemistry and Coal Processing. – 2019. – № 61(1). – P. 150-159.

Creation of solid carbon foam based on modified coal tar pitch

I. Danylo, junior researcher, I. Krutko, PhD in technical sciences
(SHEE “DonNTU”)

A method of producing carbon solid foam based on a modified coal tar pitch by foaming under pressure has been developed. It has been established that the process of producing carbon foam involves several stages. The oxidation stage improves the morphological properties of the solid foam.

Keywords: coal tar pitch, modification, foaming, oxidation, carbon foam.

ЗАСТОСУВАННЯ ФЕНОЛО-КРЕЗОЛО-ФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ ЯК АДГЕЗІЙНОЇ ДОБАВКИ ДО БІТУМІВ

Ю.Я. Демчук, В.М. Гунька, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Сідун

Національний університет «Львівська політехніка»

Порівняно адгезійні властивості окисненого бітуму та бітуму модифікованого феноло-крезоло-формальдегідною смолою. Показано переваги застосування модифікованого бітуму над окисненням.

Ключові слова: модифікований бітум, адгезія, феноло-крезоло-формальдегідна смола.

Основними причинами руйнування дорожніх покриттів є збільшення інтенсивності дорожнього руху, зростання обсягів великовантажних перевезень, маси автомобілів, осьового навантаження разом із впливом на дорожню конструкцію погодно-кліматичних факторів. При застосуванні дорожніх бітумів виникає ряд проблем, серед яких: недостатньо високі теплостійкість та адгезія в'язучого з мінеральною поверхнею, що, в свою чергу, призводить до різкого падіння водостійкості асфальтобетону, утворення на покриттях пошкоджень. Тому для покращення адгезії бітуму з мінеральними поверхнями у в'язуче вводять адгезійні добавки.

Відомо, що досить ефективними модифікаторами нафтових бітумів є феноло-формальдегідні смоли [1]. Одним з продуктів коксохімічних підприємств є фенольна фракція кам'яновугільної смоли, в якій зосереджена основна частина фенолів і крезолів (близько 65 %), що утворюються під час процесу коксування.

В зв'язку з цим, метою даної роботи було встановити можливість застосування ефективної адгезійної добавки, вихідним матеріалом для отримання якої є «сирі» феноли, що виділені з фенольної фракції кам'яновугільної смоли.

Методом поліконденсації [2] «сирих» фенолів з формальдегідом було одержано новолачну феноло-крезоло-формальдегідну смолу (ФіКС-Ф). Вихід феноло-крезоло-формальдегідної смоли складав 92,5 % мас. на «сирі» феноли і 29,9 % мас. на фенольну фракцію, відповідно.

Надалі, одержаною смолою модифікували окиснений нафтовий бітум БНД 60/90 у кількості 1,0 % мас. на БМП за 190 °С. Тривалість перемішування становила 60 хв. Варто зазначити, що бітум в більшості дорожніх технологій застосовується в гарячому вигляді [3], тому досліджено адгезію отриманого модифікованого бітуму до і після його прогріття [4]. Результати подані у табл. 1.

На основі даних табл. 1 можна стверджувати, що введення в склад бітуму ФіКС-Ф значно підвищує його зчеплення з поверхнею скла та гранітного щебеню. Показник зчеплення з гранітним щебенем зростає з 3 до 5 балів, а зчеплення із поверхнею скла зростає більш ніж у 2,6 рази.

Таблиця 1

Адгезійні властивості вихідного окисненого та модифікованого ФіКС-Ф бітумів

Бітум	До прогріття		Після прогріття	
	Адгезія з поверхнею скла, %	Адгезія з поверхнею щебеню, бал	Адгезія з поверхнею скла, %	Адгезія з поверхнею щебеню, бал
БНД 60/90	33	3	43	3
БНД 60/90 + ФіКС-Ф	87	5	95	5

Після прогріття показник зчеплення бітуму з поверхнею щебеню не змінився, а з поверхнею скла збільшився, як у випадку немодифікованого та модифікованого, в порівнянні з немодифікованим та модифікованим бітумами до прогріття. Це можна пояснити збільшенням в'язкості та кращою реакцією ФіКС-Ф з бітумом внаслідок прогріття достатньо тривалого періоду часу.

Бібліографічний список

1. Jiqing Zhu. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges / Jiqing Zhu, Björn Birgisson, Niki Kringos // European Polymer Journal. – 2014. – Vol. 54. – P. 18-38.
2. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.М. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
3. Sivilevičius H. Manufacturing technologies and dynamics of hot - mix asphalt mixture production / Sivilevičius, H., &Šukevičius, Š // Journal of Civil Engineering and Management. – 2009. – Vol. 15. – P. 169-179.
4. ДСТУ EN 12607-2:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом тепла та повітря. Частина 2. Метод TFOT (EN 12607-2:2014, IDT).

**Application of phenol-cresol-formaldehyde resin
as an adhesive additive to bitumen**

Yu.Ya. Demchuk, postgraduate, V.M. Gunka, PhD of Technical Sciences,
S.V. Pyshyev, Doctor of Technical Sciences, Iu.V. Sidun, PhD of Technical Sciences
(Lviv Polytechnic National University)

Comparative adhesion properties of bitumen and modified phenol-cresol-formaldehyde resin of bitumen. The advantages of modified bitumen over oxidized are shown.

Keywords: *modified bitumen, adhesion, phenol-cresol-formaldehyde resin.*

РОЗМОЛОЗДАТНІСТЬ ВУГІЛЛЯ. ЗВ'ЯЗОК З ПОКАЗНИКАМИ СКЛАДУ, БУДОВИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ

Н.А. Десна¹, В.В. Коваль¹, С.В. Фатенко²

¹ДП «Український державний науково-дослідний
вуглехімічний інститут (УХІН)»

²ПРАТ «АЗОВСТАЛЬ»

Було досліджено 75 проб вугілля різних типів (Україна, РФ, США, Канада, Австралія, Чехія, Польща, Індонезія), були вивчені фактори, що впливають на коефіцієнт размолотості по Хардгрову (HGI) українського та імпортного вугілля.

Ключові слова: *вугілля, коефіцієнт размолотості по Хардгрову, коефіцієнти парної кореляції, технологічні властивості, петрографічна характеристика, елементний склад і структурні параметри, графічні та математичні залежності.*

В роботі показано, що показник HGI зростає з ростом показника відбиття вітриніту і температури спалаху, а також зниженням виходу летких речовин вугілля. Виходячи з показників, з якими корелює величина HGI, зроблено висновок, що остання є параметром, що залежить від вмісту вуглецю і ступеня впорядкованості структури органічної маси вугілля. Показано, що вивчені взаємозв'язки характеризуються високими коефіцієнтами кореляції (0,84-0,89) і детермінації (70,1-79,2 %). Найбільші значення коефіцієнтів кореляції ($r > 0,8$) встановлені між коефіцієнтом размолотості по Хардгрову і показниками $t_{зв}$, V_{daf} , R_0 , C_{daf} , O_{daf}^d , δ і C_{ap} , що характеризують склад, будову і властивості ОМВ.

За розробленими математичними рівняннями були розраховані значення коефіцієнтів размолотості по Хардгрову коксівного вугілля різних марок і груп в рамках введеного в Україні ДСТУ 3472 до: 2015 «Вугілля буре та антрацит. Класифікація».

Бібліографічний список

1. Головка М.Б., Дрозднік І.Д., Мірошніченко Д.В., Кафтан Ю.С. Використання даних елементного і петрографічного аналізів вугілля для прогнозування виходу хімічних продуктів коксування // Кокс і хімія, 2012. № 6. С. 9-18.
2. Мірошніченко Д.В., Головка М.Б., Прогноз виходу хімічних продуктів коксування за даними елементного і петрографічного аналізів вугілля // Кокс і хімія, 2014. № 3. С. 32-43.
3. Мірошніченко Д.В., Улановський М.Л., Елементний склад кам'яного вугілля і антрацитів як основа моделювання їх властивостей // Кокс і хімія, 2003. № 4. С. 3-7.

4. Мірошніченко Д.В., Кафтан Ю.С., Десна Н.А., Назаров В.Н., Ніколайчук Ю.В. Точка спалаху вугілля. Повідомлення 1. Зв'язок з показниками складу, будови і властивостей // Кокс і хімія, 2016. № 8. С. 2-8.
5. Мірошніченко Д.В., Шульга І.В., Кафтан Ю.С., Десна Н.А., Ніколайчук Ю.В. Точка спалаху вугілля. Повідомлення 2. Бінарні вугільні суміші // Кокс і хімія, 2017. № 6. С. 1-7.
6. Мірошніченко Д.В., Шульга І.В., Кафтан Ю.С., Десна Н.А., Ніколайчук Ю.В. Точка спалаху вугілля. Повідомлення 3. Багатокомпонентні суміші // Кокс і хімія, 2017. № 9. С. 12-17.
7. Мірошніченко Д.В., Крамаренко В.Ю., Шульга І.В., Кафтан Ю.С., Десна Н.А., Ніколайчук Ю.В. Точка спалаху вугілля. Повідомлення 4. Вплив швидкості нагріву і ступеня окислення // Кокс і хімія, 2018. № 6. С. 12-19.
8. Мірошніченко Д.В., Шульга І.В., Кафтан Ю.С., Десна Н.А., Ніколайчук Ю.В., Котляров Є.І. Точка спалаху вугілля. Повідомлення 5. Практичне використання // Кокс і хімія, 2018. № 8. С. 2-8.
9. Румшінський Л.З. Математична обробка результатів експерименту: довід. посібник. М.: Наука, 1971. 192 с.

Grinding coal. Relationship with the composition, structure and properties

N. Desna, Cand. tech. of Sciences, Deputy Head of the Coal Department of SE "UCHIN", V. Koval, the coal engineer of the Coal Department of SE "UCHIN", S. Fatenko, Head of Coke Plant of JSC "AZOVSTAL"

75 coal samples of different types (Ukraine, Russian Federation, USA, Canada, Australia, Czech Republic, Poland, Indonesia) were investigated and factors affecting the HGI of Ukrainian and imported coal were studied.

Keywords: *coal, Hardgrow's coefficient of solubility, pair correlation coefficients, technological properties, petrographic characteristics, elemental composition and structural parameters, graphical and mathematical dependencies.*

ПОЛІПШЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛУРГІЙНОГО КОКСУ

О.І. Зеленський

*Державне підприємство «Український державний
науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»*

Наводяться результати досліджень щодо напрямку поліпшення фізико-хімічних характеристик доменного коксу шляхом модифікації вугільної шихти у промислових умовах на коксохімічних підприємствах України. Модифікацію шихти здійснювали шляхом введення до неї об'ємно-модифікуючих присадок. Показано, що введення таких присадок у певній концентрації (0,25-0,5 %) дозволяє впливати на процеси, які протікають на стадії пластичного стану для поліпшення міцності коксу.

Ключові слова: *вугілля, шихта, кокс, якість, присадки.*

Металургійний кокс, який використовується в доменних печах з технологією вдуванням пиловугільного палива, повинен відповідати певному рівню якості, головним чином, за показниками реакційної здатності CRI (≤ 30 %) і післяреакційної міцності CSR (≥ 60 %). Але для виробництва такого коксу необхідно застосовувати добре спікливі марки вугілля, які є досить дорогими, що значно підвищує собівартість коксу.

Одним із шляхів вирішення цього питання може бути цілеспрямований вплив на властивості вугільних шихт при додаванні до них об'ємно-модифікуючих присадок.

Дослідження в цьому напрямку проводяться ДП «УХІН» починаючи з 2010 р. Так були проведені коксування трамбованих та насипних вугільних шихт у промислових умовах на коксохімічних заводах України: ПРАТ «АКХЗ», ПРАТ «Запоріжжкокс» та ін.

Для досліджень в якості об'ємно-модифікуючих присадок використовували різні фракції дрібнодисперсних порошків оксиду алюмінію (електрокорунд), карбіду кремнію та карбіду бору. Ці порошки у кількості 0,25-1,5 % (по масі) вводили до вугільної шихти шляхом багаторазового механічного перемішування. Отриману вугільну шихту завантажували в металеві перфоровані ящики (маса завантаження 8 кг) і коксували на промислових печах заводів. Далі отримані таким чином кокси досліджувались по основним фізико-хімічним показникам.

Проведені дослідження показали [1-4], що оптимальна кількість дрібнодисперсних порошків Al_2O_3 , SiC та B_4C до вугільних шихт становить 0,25-0,5 % по масі. Додавання цих порошків понад 1 % починає призводити до погіршення якісних показників коксу, що свідчить про механізм структурування текстури коксу, а не про каталітичну дію присадок. Тому було висунуто припущення, що зерна цих порошків, які рівномірно розподілені по всьому об'єму вугільної шихти, виступають в якості «зародків» кристалізації в рідкорухливій вугільній масі (при 400-500 °С) на стадії пластичного стану,

тобто ініціюють утворення в коксі додаткових анізотропних (високовпорядкованих) ділянок, що відрізняються низькою реакційною здатністю і підвищеною міцністю.

Виходячи з вищесказаного, необхідно провести наступні напрямки досліджень:

– вивчення та встановлення механізму дії об'ємно-модифікуючих присадок на зерна вугільної шихти для коксування;

– вплив присадок на вихід та якісні показники хімічних продуктів коксування (кам'яновугільної смоли).

Бібліографічний список

1. Зеленский О.И. Получение кокса улучшенного качества из модифицированных насыпной и трамбованной шихт / О.И. Зеленский, М.А. Соловьев // Углекислотный журнал. – 2017. – № 2. – С. 22-26.

2. Zelenskii O.I. Coking of batch with modifying additives at ChAO Zaporozhkoks / O.I. Zelenskii, A.S. Gaidaenko, G.M. Tklich // Coke and Chemistry. – 2017. – Vol. 60, No. 5. – pp. 189-192.

3. Zelenskii Oleg. Metallurgical cokemaking with the improved physicochemical parameters at Avdeevka coke plant / Oleg Zelenskii, Yuriy Vasil'ev, Alexey Sytnik, Natalia Desna, Elena Spirina, Andrey Grigorov // Chemistry Journal of Moldova. – 2018. – Vol. 13, No. 2. – P. 32-37.

4. Зеленский О.И. Применение карбида бора в качестве объемно-модифицирующей присадки к угольной шихте / О.И. Зеленский // Экология и промышленность. – 2018. – № 3-4. – С. 57-60.

Improvement of physicochemical properties of metallurgical coke

O.I. Zelenskii, PhD in technical sciences, (SE "UKHIN")

The results of researches concerning the direction of improvement physicochemical characteristics of blast furnace coke by modification the coal charge in industrial conditions at coke-chemical enterprises of Ukraine are presented. The charge was modified by the introduction of volume-modifying additives. It is shown that the introduction of such additives at a certain concentration (0.25-0.5 %) allows to influence the processes that take place at the stage of plastic state to improve the strength of coke.

Keywords: coal, blend, coke, quality, additive.

АНАЛІЗ ФУРФУРОЛУ**О.О. Івах, В.М. Назаров*****Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»***

Фурфурол у великих кількостях використовується в промисловості як селективний розчинник при очищенні масел, як сировина для виробництва різних полімерних матеріалів.

Розроблено високоточний метод аналізу фурфуролу в широкому діапазоні концентрацій його у вихідній сировині, у виробничих реакційних сумішах, а також стічних водах.

Метод застосовано на реакції взаємодії фурфуролу з 4-аміно-1,2,4-тріазолом, в результаті якої утворюється осад 4-фурфуріліденаміно-1,2,4-тріазолу з кількісним виходом. По масі осаду, що випав, розраховують зміст фурфуролу в аналізованому зразку.

Ключові слова: *фурфурол, аналізу фурфуролу, селективний розчинник очищення масел, малеїновий ангідрид, полімерні матеріали, стічні води, 4-аміно-1,2,4-тріазол, 4-фурфуріліденаміно-1,2,4-тріазол, реакція, сухий осад, тріазол.*

Відомо, що фурфурол в даний час у великих кількостях використовують в промисловості як селективний розчинник при очищенні масел на нафтопереробних заводах, також як сировина для виробництва малеїнового ангідриду і різних полімерних матеріалів на його основі. З нього одержують фуран, різні смоли на його основі, а також цілий ряд лікарських засобів. У всіх зазначених виробництвах необхідно строго контролювати концентрацію або вміст фурфуролу в технологічних розчинах і реакційних сумішах, щоб забезпечити отримання продукції заданої якості.

Нами розроблено високоточний метод аналізу фурфуролу в широкому діапазоні концентрацій його у вихідній сировині, у виробничих реакційних сумішах, а також стічних водах. Метод засновано на реакції взаємодії фурфуролу з 4-аміно-1,2,4-тріазолом, в результаті якої утворюється осад 4-фурфуріліденаміно-1,2,4-тріазолу з кількісним виходом. По масі осаду, що випав розраховують зміст фурфуролу в аналізованому зразку.

Реакція 4-аміно-1,2,4-тріазолу з фурфуролом відрізняється високою селективністю і надійністю. Вона успішно протікає в спиртах і водних розчинах, чутлива до низьких концентрацій фурфуролу в розчинах, що дозволяє аналізувати його в промислових стічних водах, що дуже важливо для охорони навколишнього середовища.

Аналіз вмісту фурфуролу в виробничих сумішах проводять наступним чином.

На аналітичних вагах беруть точну наважку аналізованого матеріалу і розчиняють в ізопропіловому спирті. До отриманого розчину додають заздалегідь приготовлений водно-спиртовий розчин 4-аміно-1,2,4-тріазолу, і

суміш підігрівають при 50-60 °С протягом 20-30 хвилин для повного проходження реакції. При охолодженні розчину до кімнатної температури кількісно випадає осад 4-фурфуріліденаміно-1,2,4-триазолу, який фільтрують і висушують. Сухий осад зважують на аналітичних вагах і по його кількості перераховують зміст фурфуролу. Розрахунок ведуть за формулою:

$$\Phi = \pi \cdot 96 \cdot 100 / 162 \cdot K$$

де:

Φ – вміст фурфуролу в аналізованому зразку, %;

π – маса осаду, г;

K – маса аналізованого зразка, г;

96 та 162 – молекулярна маса фурфуролу і 4-фурфуріліденаміно-1,2,4-триазолу відповідно.

Furfural analysis

O.O. Ivakh, graduate student, V.M. Nazarov, PhD in technical sciences
(NTU «KhPI»)

Furfural in large quantities is used in industry as a selective solvent for the purification of oils, as a raw material for the production of various polymeric materials.

A high-precision method for the analysis of furfural in a wide range of concentrations of it in feedstock, in production reaction mixtures, and wastewater has been developed.

The method was applied to the reaction of the interaction of furfural with 4-amino-1,2,4-triazole, which formed a precipitate of 4-furfurylidenamino-1,2,4-triazole in a quantitative yield. On the mass of precipitated precipitation, the content of furfural in the analyzed sample is calculated.

Keywords: furfural, this furfural, selective manufacturer, oil purification, maleic anhydride, polymeric materials, cellular driver, 4-amino-1,2,4-triazole, 4-furfurilienamic-1,2,4-triazole, reaction, dry precipitate.

**ПОПЕРЕДЖЕННЯ ЗМЕРЗАННЯ ВУГІЛЬНИХ КОНЦЕНТРАТІВ
У ЗИМОВИЙ ПЕРІОД ПРИ ВИКОРИСТАННІ
КРЕМНІЙОРГАНІЧНОГО ПОЛІМЕРУ**

М.В. Кормер, К.О. Шмельцер, В.П. Лялюк, І.А. Ляхова

***Криворізький металургійний інститут
Національної металургійної академії України***

Авторами запропоновано використання в якості хімічного профілактичного засобу кремнійорганічного полімеру, який при обробці вугільних концентратів дозволяє зберегти їх сипкість при негативних температурах. Запропонований спосіб дозволяє не лише попереджувати змерзання вугільних концентратів у зимовий період при їх транспортуванні від виробника до коксохімічного заводу, а також зменшити собівартість коксу за рахунок зниження витрат на розморожування (в тепляках) та розвантаження вугілля, зберегти від корозії вагони та устаткування вуглепідготовчих цехів коксохімічних заводів.

Ключові слова: *вугілля, змерзання, профілактичний засіб, кремнійорганічний полімер, емульсія.*

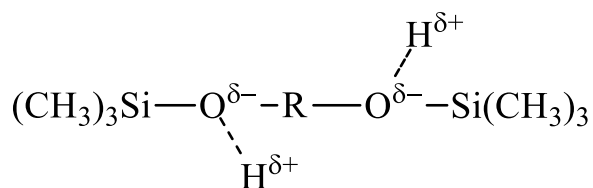
Авторами було проведено дослідження по застосуванню кремнійорганічних сполук для обробки вугілля в зимовий період. Молекули кремнійорганічних сполук поєднують в собі частково структуру полімерних неорганічних і органічних молекул. Основу їх молекул складає силоксановий скелет – ланцюг атомів кремнію і кисню, що чергуються.

Встановлено, що найбільш цінні технічні властивості кремнійорганічних рідин визначаються їх фізико-хімічними властивостями: низькою температурою застигання (від мінус 70 до мінус 140 °С), малою залежністю в'язкості від температури (кратність зміни в'язкості складає 5-10 разів в інтервалі температур від мінус 50 до + 50 °С). Кремнійорганічні полімери входять до складу розчинів і емульсій, містять реакційно здатні атоми або групи (Н, ОН і т.п.) і вуглецеві радикали (СН₃, С₂Н₅ і т.п.). Здатність молекул низькомолекулярних силоксанів к утворенню глобулярних структур дозволяє приготувати з них емульсії, які є стабільними структурами типу “масло в воді” [1].

У молекулах кремнійорганічних сполук міститься атом кисню, тому має місце локалізація електронної щільності на атомах кисню. Внаслідок цього реагенти можуть специфічно взаємодіяти з сорбційно-активними центрами вугільної поверхні, що несуть позитивний заряд (протонізовані атоми водню фенольних, карбоксильних груп в макромолекулі органічної маси вугілля) за схемою (рис. 1):

У молекулах кисневмісних кремнійорганічних сполук є також і вуглеводневі радикали, які можуть взаємодіяти з аполярними центрами вугільної поверхні за рахунок міжмолекулярних сил Ван-дер-Ваальсу. Тому при адсорбції на вугільній поверхні молекули кремнійорганічних речовин проявляють одночасно як специфічні (водневі зв'язки), так і універсальні

неспецифічні міжмолекулярні сили взаємодії з позитивними ділянками вугільної поверхні. Це визначає їх високу адсорбцію на вугільній поверхні [1].



де R – алкільний радикал

Рис. 1 – Схема взаємодії кремнійорганічних сполук з сорбційно-активними центрами вугільної поверхні

Якщо розчин або емульсію змішати з вугіллям, то ці атоми або групи реагують з органічною масою вугілля і водою гідрату. Органосиліконові зв'язки – Si – O – Si – O –, що забезпечують фізичну і хімічну взаємодію з вугіллям, звернені до поверхні, а органогенні групи, що обрамлюють атом кремнію, спрямовані в протилежному напрямі – назовні. Орієнтування кремнійорганічних зв'язків і вуглеводневих радикалів у разі нанесення їх на поверхню, схематично можна представити (рис. 2):

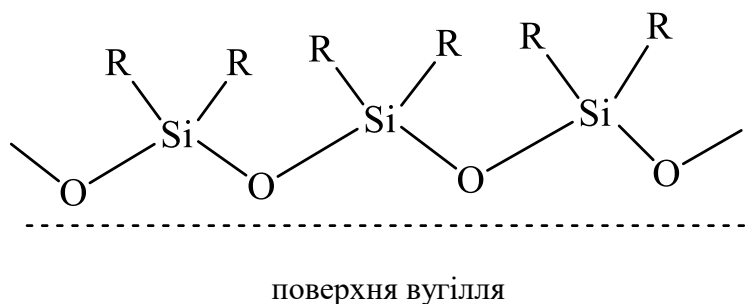


Рис. 2 – Схема взаємодії реагенту з поверхнею вугілля

Кремнійорганічні сполуки при нанесенні на вугільну поверхню реагують з водою, утворюючи плівку, яка не стирається при терті, не змивається водою, стійка в широкому діапазоні температур (від мінус 200 до +300 °С). Полімерні силікони на поверхні вугілля навіть при малих їх кількостях забезпечують великий водовідштовхувальний ефект [1].

Для експерименту була взята наважка вугілля масою 500 г, вологість вугілля – 12 %, клас крупності 0-3 мм. Вугілля ретельно обробляли емульсією. Далі оброблене вугілля завантажували в металеву ємність діаметром 50 мм, висотою 50 мм, без дна і кришки. Цю металеву ємність розташовували в морозильній камері і витримували при заданій температурі протягом 24 годин. Потім ємність перевертали, та зважували вугілля, яке висипалося. Таким чином визначали ступінь змерзання. У дослідженні використовували кремнійорганічну рідину ГКЖ-94, яка являє собою безбарвну слабо жовту рідину. Щільність – 0,996-1,003 г/см³; в'язкість при 20 °С – 60-220 сСт,

температура замерзання -50 °С; рН не менше 6. У воді не розчинна, але добре утворює емульсію, корозійна неактивна, не виділяє шкідливої пари і газів, атмосферостійка. Кремнійорганічну добавку використовували у вигляді 5 та 10 % водної емульсії. Емульсію ретельно перемішували з вугіллям впродовж 3-5 хв. Кількість емульсії змінювали від 4 до 40 г на 1 кг вугілля [2].

Результати дослідів показали, що кремнійорганічні емульсії добре знижують температуру змерзання. Найбільш ефективною виявилась 10 %-ва емульсія, обробка якою при витраті 3,6 г/кг вугілля забезпечила повне збереження сипкості при мінус 15 °С [2].

Бібліографічний список

1. Собалевский М.В. Свойства и применение кремнеорганических продуктов / М.В. Собалевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелева / под ред. М.В. Соболевского. – М.: Химия, 1975. – 300 с.
2. Патент України, 2017, № 118260. Опубл. бюл. № 14.

Prevention of Coal Freezing by Means of silicone polymer

M.V. Kormer, PhD in chemical sciences, E.O. Shmeltser, PhD in technical sciences, V.P. Lyaluk, Doctor of Technical Sciences, I.A. Lyakhova, PhD in technical sciences (KMI of NMetAU)

The authors propose the use as a chemical preventive agent of silicone polymer, which in the processing of coal concentrates allows them to maintain their flowability at negative temperatures. The proposed method not only prevents the freezing of coal concentrates in the winter during their transportation from the manufacturer to the coking plant, but also to reduce the cost of coke by reducing the cost of defrosting in special garages (enclosures) and unloading coal, to save the corrosion of the coal-fired plants and equipment.

Keywords: coal, freezing, preventive agent, organosilicon polymer, emulsion.

ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН БУРОГО ВУГІЛЛЯ ТА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

А.О. Кузьмних¹, П.В. Карножицький²

¹*Харківський науково-дослідний інститут судових
експертиз ім. засл. проф. М.С. Бокаріуса*

²*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

Визначено ефективність використання високомолекулярних гумінових речовин, отриманих з бурого вугілля Олександрійського родовища. Досліджено продуктивність та селективність очищення води від іонів міді, яка знаходиться у розчині. Доведено, що попереднє фракціонування дозволяє збільшити продуктивність процесу, а ступінь очищення практично однаково, досить висока.

Ключові слова: *буре вугілля, гумінові речовини, гумінові кислоти, ультрафільтрація, важкі метали.*

Останнім часом все більше уваги приділяється екологічній ситуації, в тому числі очищення води від токсичних металів та пошуку більш екологічно та дешевого сорбенту. Як відомо, одним з таких вважаються гумінові речовини, які отримують з торфу та бурого вугілля. Окислене буре вугілля не ефективно як паливо, та завдяки фізико-хімічним змінам – окислення та вивітрювання, має високий вміст гумінових речовин, який може досягати 70 – 90 % [1, 5-7] в перерахунку на органічну масу. Запаси бурого вугілля в Україні досить великі. У зв'язку з цим економічна ефективність переробки залежить від повноти вилучення цінних компонентів, таких як гумінові речовини. Таким чином, розробка методів інтенсифікації переробки ТГК в гумінові речовини – досить актуальна.

Гумінові речовини – це складні високомолекулярні сполуки. Завдяки своїм макролігандним властивостям вони зв'язуються з токсичними металами, такими як кадмій, мідь, свинець, цинк, залізо, кобальт, в міцні малорухливі та важко дисоціюючі комплекси. Реакційні властивості залежать від ступені ароматичності і конденсації. При сорбції можливі механізми: іонний обмін, комплексоутворення з електродонорними функціональними групами, комплексоутворення з утворенням зв'язку метал – гумінові речовини за рахунок π -електронів [1-4]. Завдяки наявності в структурі карбоксильних та фенольних груп. Молекулярна маса від 1500 та досягає 50000 [3]. Це залежить від походження та конкретної проби. В роботах [6, 7] вважається що ці сорбційні властивості завдяки таким великим розмірам молекул.

Таким чином, ціль даної роботи полягає в дослідженні можливості відокремлення високомолекулярних гумінових речовин від низькомолекулярних та вивчення їх селективності по відношенню до водних розчинів міді.

В даній роботі досліджено зразки бурого вугілля Олександрійського родовища. Гумінові речовини отримували найбільш поширеним методом – вилуговуванням. Визначали концентрацію гумінових речовин як до ультрафільтрації так і після, за допомогою спектрофотометра. Ультрафільтрацію проводили в непроточній комірці, із застосування мембрани ПАН 30. Досліджено методом комплексоутворення-ультрафільтрація сорбційні властивості модифікованих гумінових речовин, селективність та продуктивність процесу. Див. рис. 1 та рис. 2 відповідно.

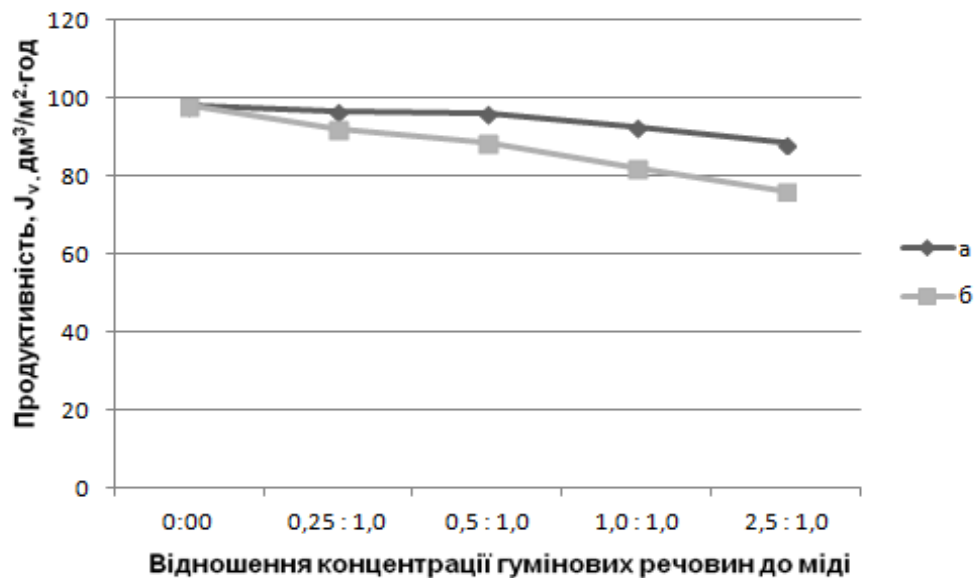


Рис. 1 – Відношення продуктивності до концентрації міді
а – гумінові речовини після ультрафільтрації; б – гумінові речовини до ультрафільтрації



Рис. 2 – Відношення селективності до концентрації міді
а – гумінові речовини після ультрафільтрації; б – гумінові речовини до ультрафільтрації

В результаті дослідження виявлено ефективність застосування попередньо фракціонованих гумінових речовин, про що свідчить збільшення продуктивності. Практично не змінною лишається селективність виділення металу з розчину гумінових речовин та складає більше 99 %.

Бібліографічний список

- 1 Камнева А.И. Химия горючих ископаемых / М.: Химия. – 1974. – С. 272.
2. Лебедева Л.С. Исследование сорбционных свойств гуминовых кислот различного происхождения по отношению к некоторым катионам металлов / Л.С. Лебедева, Н.И. Чернышева // Успехи в химии и химической технологии. – Том XXII. – 2008. – № 3(83) – С. 113-116.
3. Tipping E Cation binding by humic substances / Cambridge environmental chemistry series. – No. 11. – UK: Cambridge University Press. – 2004. – 434 p.
4. Лиштван И.И. Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов в водной среде / И.И. Лиштван, Ю.Г. Янута, А.М. Абрамец, Г.С. Монич, Н.С. Глухова, В.Н. Алейникова // Химии и технология воды. Том 34. – 2012. – № 5. – С. 359-369.
5. Erdogan S. Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal / Polish Journal of Environmental Studies. – Vol. 16. – No. 5. – 2007. – P. 671-675.
6. Рогова Т.В. Физико-химические характеристики и сорбционные свойства гуминовых веществ бурых углей / Т.В. Рогова, К.В. Сяндюкова, Л.В. Переломов, О.А. Камаева, А.Ю. Шишкова, И.В. Блохин // Известия Тульского государственного университета Естественные науки. – 2013. – Вып. 2. – Ч. 1. – С. 273-280.
7. Будаева А.Д. Выделение гуминовых кислот из окисленных бурых углей и их сорбционные свойства / А.Д. Будаева, Е.В. Золтое, Б.С. Жамбалова // Байкальский институт природопользования – 2009. – С. 14-20.
8. Брык М.Т. Ультрафильтрация / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк // Киев: Наукова думка. – 1989. – С. 288.

Obtaining modified humic substances of lignite and their sorption properties

A.O. Kuzminych, PhD student, P.V. Karnozhytskyi, PhD in technical sciences

The efficiency of using high molecular weight humic substances obtained from the brown coal of Alexandria deposit has been determined. The productivity and the selectivity of water purification from copper ions in solution were investigated. It is proved that pre-fractionation allows to increase the productivity of the process, and the degree of purification is almost the same, quite high.

Keywords: lignite, humic substances, humic acids, ultrafiltration, heavy metals.

ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ КОКСУ**І.В. Мірошниченко¹, Д.В. Мірошниченко²,****І.В. Шульга³, Я.С. Балаєва³****¹ПрАТ «МК «Азовсталь»****²Національний технічний університет****«Харківський політехнічний інститут»****³Державне підприємство «Український державний
науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»**

Значення вищої теплоти згорання доменного коксу мокрого гасіння зазнають суттєвих змін залежно від його крупності. Класи крупності менше 25 мм, характеризуються максимальними значеннями вищої теплоти згорання, що досягає 33,0 МДж/кг і більше.

Рівень «готовності» коксу, виражений величиною виходу летючих речовин і дійсної щільністю коксу, значно впливає на величину вищої теплоти згорання. Менш «готовий» доменний кокс, отриманий на коксовій батареї № 1 КХП ПрАТ «МК«Азовсталь», характеризується більш високими значеннями вищої теплоти згорання його класів крупності.

Значення вищої теплоти згорання доменного коксу може служити критерієм (на додаток до вже наявних) оцінки ступеня «готовності» доменного коксу.

Ключові слова: *вугілля, кокс, класи крупності коксу, ступінь готовності, теплота згорання.*

Продовжуючи дослідження в області визначення впливу сировинних і технологічних факторів виробництва на величину теплоти згорання доменного коксу, досліджували розподіл величин теплоти згорання за класами його крупності.

Специфіка шарового процесу коксування обумовлює такий розвиток тріщинуватості, яке зумовлює формування гранулометричного складу коксу. Так, на думку Є.Б. Іванова і Д.А. Мучника, шматки класів більше 80 мм, як правило, містять пріосевої частина, а в класі 25-40 мм переважають уламки головочний частин шматків. Проміжні класи 40-60 мм і 60-80 мм більш однорідні, але все ж в першому переважають головочний частини, а в другому серединні і пріосевої.

Аналізуючи, можна зробити висновок, що з підвищенням крупності відбувається зниження структурної міцності і зростання електропровідності коксу. Це не узгоджується з наведеними вище поглядами про освіту класу 25-40 мм в головочний частини камери, розташованої в зоні крайніх і предкрайніх вертикаль, де рівень температур в коксованій засипу нижче, ніж в основному масиві коксового пирога. Тому в зазначеній зоні досягається менша глибина процесів коксоутворення з поділом масиву напівкоксу на коксові окремо. Крупність одержуваного тут коксу більше (переважають класи 60-80 і більше 80 мм), а кокс класу 25-40 мм утворюється в невеликій кількості.

З цією метою відбирали рамповий кокс, отриманий на батареях № 1 і № 3, 4 КХП ПАТ «МК«Азовсталь». Характеристика цих коксових батарей приведена в табл. 4. Батареї № 1 і № 3, 4 істотно розрізняються за своїми розмірами. Коксова батарея №1 має практично вдвічі більший корисний об'єм камер коксування і, відповідно, величину проектної потужності, ніж коксові батареї № 3, 4. Крім того, висота камер в коксовій батареї № 1 дорівнює 7000 мм, а в коксових батареях № 3, 4 – 4300 мм. Зазначені вище обставини необхідно враховувати при оцінці теплоти згорання різних класів крупності доменного коксу.

The heat of combustion of coke

I.V. Miroshnichenko, graduate student, D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences, I.V. Shulgin, PhD in technical sciences, Y.S. Balayeva PhD in technical sciences (SE “UKHIN”)

The values of the higher calorific value of blast furnace coke vary significantly depending on its size. Coarseness classes of less than 25 mm are characterized by maximum values of higher heat of combustion, reaching 33.0 MJ/kg or more.

The level of “readiness” of coke, expressed in terms of the volatile matter and the actual density of coke, has a significant effect on the value of the higher calorific value. Less “ready” blast furnace coke obtained on coke battery No. 1 is characterized by higher values of the higher calorific value of its fineness classes.

The value of the higher calorific value of blast furnace coke can serve as a criterion (in addition to the existing ones) for assessing the degree of “readiness” of blast furnace coke.

Keywords: coal, coke, coke size classes, degree of readiness, calorific value.

РЕСОРБЦІЯ МІДІ У РОЗЧИН З СИСТЕМИ ГУМАТ-МЕТАЛ**К.Є. Руднєва¹, П.В. Карножицький²****¹Харківський науково-дослідний інститут судових експертиз ім. засл. проф. М.С. Бокаріуса****²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»**

Встановлені можливості оборотного зв'язування іонів міді у водних розчинах гуматами натрію. Наведена кількісна оцінка перерозподілу Cu^{2+} в ланцюгах (1) вихідний розчин \rightarrow гумати після зв'язування \rightarrow очищений розчин та (2) гумати після видалення іонів міді \rightarrow розчин з виділеною з гуматів міддю. Показана ефективність підходу регенерації гуматів шляхом зниження рН та їх повторної активації лужним розчином.

Ключові слова: гумати натрію, ресорбція, очисні системи, регенерація сорбентів.

Видалення металів з водних розчинів має значення при очистці стічних побутових та промислових вод, а також відпрацьованих розчинів солей, що не можуть бути утилізовані в звичайних системах водовідведення. Використання широко розповсюджених в навколишньому середовищі сорбентів, таких як гумінові кислоти та їх похідні, є актуальним та реальним напрямком зменшення витрат та не є джерелом внесення у навколишнє середовище сторонніх хімічних сполук. Цьому сприяють широка розповсюдженість гумінових кислот, їх доступність та відносна простота виділення до придатного у використанні стану.

Практична цінність використання солей гумінових кислот полягає у їх придатності до використання не тільки в процесах очищення, але й зворотного виділення розповсюджених та інших, наприклад, рідкоземельних, елементів [1]. Виділення металів з їх сполук з гуматами проводиться різними шляхами, зокрема електролізом [2] та ультрафільтрацією [3]. Спільним процесом, який передуює виділенню, є руйнування комплексу метал-гумат, що відбувається при зменшенні показника кислотності.

В даній роботі була проведена оцінка сорбційної здатності гуматів при повторному використанні після видалення попередньо сорбованих іонів Cu^{2+} з сульфату міді. Гумінові кислоти були отримані з торфу (низинного) згідно ГОСТ 9517-94. Експеримент проводився та планувався по наступній схемі:

1) готувався розчин сульфату міді з концентрацією Cu^{2+} 500 мг/л (розчин 1);

2) до 100 мл (всього 50 мг міді) цього розчину додавалося 10 мл розчину, у якому містилося 50 мг гуматів натрію (у перерахунку на гумінові кислоти). Отже, масове співвідношення гумат : метал становило 1 : 1;

3) через 10 хв. після змішування розчин відфільтровувався, а залишок на фільтрі тричі промивався дистильованою водою, яка змішувалася з фільтратом (розчин 2). У складі розчину 2 визначався залишковий вміст Cu^{2+} , який склав

2,1 мг (4,2 % від вихідної кількості). Визначення проводилося спектрофотометричним методом з використанням спектрометру Ulab T60U;

4) залишок на фільтрі переносився у 100 мл дистильованої води, в якій рН доводився до 2 додаванням по краплях розчину соляної кислоти, після чого суміш витримувалася протягом 10 хв. (розчин 3);

5) розчин 3 відфільтровувався, залишок на фільтрі промивали дистильованою водою (по аналогії з отриманням розчину 2). У складі отриманого фільтрату визначали вміст Cu^{2+} , яка виділялася з гумату при зниженні рН (57,2 %). Таким чином, доля міді, яка залишилася невиділеною, склала 38,6 % від вихідної кількості;

6) з залишку на фільтрі готувався новий розчин гуматів натрію, які повторно використовували для зв'язування та зворотного виділення міді з 100 мл розчину 1 – етапи 2-5;

7) залишковий вміст міді склав 9,4 %, а доля виділеної міді при виділенні рН – 48,6 %. Частка невиділеної міді – 42 %.

З проведених досліджень слід зробити наступні висновки:

- повторне використання гуматів можливе і відбувається за умови виділення щонайменше частини зв'язаного металу;

- наступний цикл використання гуматів призводить до зменшення ефективності за рахунок втрат гуматів під час операцій на фільтрі, а також частини металу, яка залишається у зв'язаному стані навіть при зниженні показника кислотності;

- наявність частки міді, що не виділялася при зниженні рН, свідчить про можливу наявність різних механізмів зв'язування іонів металів у складі комплексів гумат-метал. Це викликає необхідність збільшувати ефективність виділення (інше значення рН, додатковий фізичний або хімічний вплив на розчин).

Бібліографічний список

1. Jianxian Zeng. Recovery of cerium(III) from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process / Jianxian Zeng* Qincheng He Hu Zhou Xiahui Sun and Jiaojiao Zhang //Asia-Pacific journal of chemical engineering. – 2012.

2. J. Barron-Zambrano. Mercury removal and recovery from aqueous solutions by coupled complexation-ultrafiltration and electrolysis / J. Barron-Zambrano, S. Laborie, Ph. Viers, M. Rakib, G. Durand // Journal of Membrane Science – 2004. – Vol. 229. P. 179-186.

3. S. Petrov, V. Nenov. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process // Desalination. – 2004. – Vol. 162. P. 201-209.

Reusing of humic substances by removal of binding Cu^{2+}

K.Y. Rudnieva, postgraduate student (NTU “KhPI”),

P.V. Karnozhytskiy, PhD in technical sciences (NTU “KhPI”)

Possibilities of re-binding of copper from water solutions by sodium humate is considered. Quantify estimation of copper redistribution within chains (1) initial solution → bound humates → purified solution and (2) humates after copper

recovery → solution with recovered copper from humate-metal complex. Efficiency of humate recovery by hY reducing and their iterated activation by alkaline solution.

Keywords: *sodium humate, resorption, purification system, sorbents recovery.*

ВИРОБНИЦТВО ФОРМОВАНОГО КОКСУ

Є.О. Скрипник

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

Результати лабораторних досліджень впливу температури нагріву довгополуменового вугілля ш. Курахівська на структурну міцність формованого коксу вказали, що максимальна структурна міцність формованого коксу відповідає температурам отримання напівкоксу 550-650 °С.

Ключеві слова: кокс формований, умови отримання.

Виробництво в Україні металургійного коксу традиційним способом шарового коксування сьогодні змушене звертатися до постачання малосірчаного коксівного вугілля за кордону. Запропоновано багато способів виробництва металургійного коксу з вугілля, які не використовують для шарового способу коксування. Основний принцип цих методів швидкісний нагрів вугілля до пластичного стану з наступним накладенням тиску для ущільнення і формування формовок з подальшим коксуванням формовок.

Відомі методи виробництва формованого коксу передбачають швидкісний нагрів одного вугілля або суміші вугілля [1]. Відомі методи передбачають нагрів одного компонента шихти до температури нижче початку переходу в пластичний стан, а нагрів іншого компонента шихти до 570-800 °С. Подальше змішання гарячих компонентів обумовлює нагрів вугілля до температури пластичного стану [2, 3]. Друга група методів має перевагу в високих швидкостях коксування формовок, які мають в складі шихти до 50 % напівкоксу.

Проведено дослідження впливу температури нагріву довгополуменового вугілля.

Ш. Курахівська на структурну міцність формованого коксу (табл. 1). В шихті кількість напівкоксу 45,5 %, температура суміші вугілля з напівкоксом 450 °С, тривалість ізотермічної витримки 60 с, тривалість накладення тиску для формування формовок 30 с, величина тиску формування 1,9 МПа.

Таблиця 1

Структурна міцність коксу

Температура полукокса, °С	520	525	550	600	610	640	650	700
Структурна міцність коксу, %	76,2	76,3	78,5	82,0	81,9	79,5	78,0	69,6

Структурна міцність коксу визначалася за методикою Грязнова [4]. Згідно з даними табл. 1 максимальна структурна міцність формованого коксу відповідає температурам отримання напівкоксу 550-650 °С.

Літературні посилання

1. а.с. 149091, C10L 9/08.
2. а.с. 239208 C10b 7/00.
3. Шубеко П.З. Непрерывный процесс коксования. – М.: Металургиздат, 1954.
4. Грязнов Н.С. Основы теории коксования. – М.: Металургиздат, 1976.

Manufacture of molded coke

The results of laboratory studies of the influence of heating temperature of long-flame coal Sh. Kurakhivsk on the structural strength of molded coke indicated that the maximum structural strength of molded coke corresponds to the temperature of semi-coke 550-650 °C.

Keywords: coke formed conditions of production.

ХІНГІДРОННИЙ МЕТОД ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА РЕГЕНЕРАЦІЯ ПОГЛИНАЛЬНОГО РОЗЧИНУ

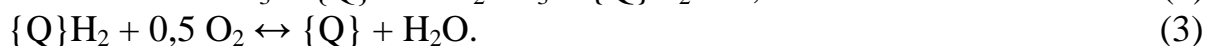
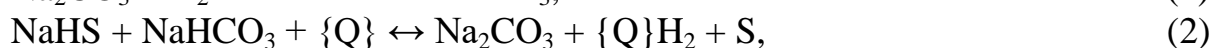
А.В. Слюзар, Р.Л. Буклів, Ю.Я. Мельник,
Я.О. Якименко, П.В. Милютин

Національний університет «Львівська політехніка»

Описано хімізм хінгідронного методу очищення газів від сірководню. Показано, що електрохімічна регенерація поглинального розчину дає змогу уникнути побічної реакції окиснення розчиненого сірководню киснем повітря. На основі комплексу досліджень запропоновано здійснювати електрохімічну регенерацію хінгідронного поглинального розчину в мембранному електролізері з використанням відпрацьованих катіонообмінних мембран виробництв хлору і каустичної соди.

Ключові слова: очищення газів, сірководень, поглинальний розчин, хінгідрон, електрохімічна регенерація.

Хінгідронний метод очищення газів від сірководню полягає у хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином на основі натрію карбонату, окисненні хемосорбованого сірководню до сірки хінгідронним окисником, регенерації хінгідронного окисника з відновної форми $\{Q\}H_2$ в окисну $\{Q\}$, відділенні одержаної сірки і поверненні поглинального розчину на стадію хемосорбції сірководню.



Протікання побічної реакції окиснення хемосорбованого сірководню до натрію тіосульфату на стадії регенерації поглинального розчину киснем повітря є основним недоліком рідинно-фазних окисних методів очищення газів від сірководню.



Внаслідок цього відбувається накопичення натрію тіосульфату в циркуляційному поглинальному розчині, виникає потреба виводити частину поглинального розчину з системи циркуляції та замінити його свіжим (без натрію тіосульфату). Такий відпрацьований поглинальний розчин також потребує утилізації або знешкодження.

Проведення процесів регенерації розчинів із застосуванням електрохімічного окиснення замість хімічного киснем повітря за рівнянням (3), дає змогу різко зменшити утворення побічних продуктів.

Попередні дослідження електролізу карбонатного розчину хінгідронного

окисника, які здійснювали в потенціостатичному режимі за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1 показали, що процес електролізу необхідно здійснювати за розділення катодного і анодного просторів електролізера, так як продукт окиснення може відновлюватись на катоді. Хінгідронний окисник проявляє окисно-відновну активність за потенціалів $+0,5...+0,55$ В (окиснення) і $-0,3...-0,35$ В (відновлення), відносно Ag/AgCl.

Розділення анодного і катодного просторів електролізерів у сучасних умовах здійснюють з використанням іонообмінних мембран. У діючому виробництві хлору і каустичної соди на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калущ Івано-Франківської обл.) в електролізерах використовують катіонообмінні мембрани, які селективно пропускають катіон Натрію з анодного у катодний простір. У результаті здійснення хлорного електролізу ці мембрани можуть мати проколи чи інші пошкодження, що вимагає їх заміни на нові. Вартість нових мембран є значна, а використані мембрани не знаходять подальшого використання.

Сучасні катіонообмінні мембрани хлорного електролізу дають змогу одержувати натрію гідроксид концентрацією 32...35 % (мас.) з високим виходом за струмом 96-95 % за невисоких витрат електроенергії 2000...2200 кВтгод/т та густин струму 5...7 кА/м². Мембрана складається, переважно, з двох плівок, отриманих екструзією кополімерів, що містять сульфогрупи з різною еквівалентною масою. Для підвищення її експлуатаційних характеристик з катодного боку на глибину 10...20 мкм вона піддається складній хімічній обробці для перетворення частини сульфоксильних груп у карбоксильні.

Мембрану виготовляють у вигляді плівки завтовшки 100...150 мкм розміром 1,2×2,4 м. Шар мембрани, обернений до анода, містить іоногенні карбоксильні групи, а обернений до катода – сульфогрупи. Перший шар є товстіший, має низький електричний опір, другий – характеризується високою селективністю і забезпечує високий вихід за струмом. Для збільшення механічної міцності мембрани її сульфонільний шар армують політетрафторетиленовою тканиною. Наявність армованої тканини зменшує електропровідність мембрани, тому для запобігання падіння напруги на мембрані використовують тканину, яка складається з ПТФЕ-волокон та з матеріалу, що розчиняється під час електролізу. Функція цих волокон полягає в створенні додаткових протічних каналів та збільшенні в мембрані внутрішньої циркуляції аноліту. Для збільшення гідрофільності (змочування) мембрани та диспергування газових бульбашок, які налипають на мембрану в процесі електролізу, зовнішні поверхні мембрани обробляють неорганічною речовиною – оксидом цирконію ZrO₂.

Нами здійснено серію інструментальних досліджень відпрацьованих мембран Нафіон N982WX і N2030WX та Асіплекс F6801 (зразки I, III і II, відповідно) з виробництва Cl₂ та NaOH на ТОВ «Карпатнафтохім». Визначили фізико-механічні властивості відпрацьованих плівкових мембран під час розтягування. Використовували універсальну випробувально-розривну машину “Kimura” типу 050/RT-601U. Методика досліджень заснована на розтягуванні

випробовуваних зразків плівок з визначеною швидкістю деформування для визначення відносного видовження і міцності при розриванні. Плівкові мембрани Нафіон N982WX і N2030WX мають меншу товщину (0,17 і 0,175 мм, відповідно) порівняно з мембраною Асіплекс F6801 (0,21 мм). Дослідженнями встановлено, що міцність при розриванні для всіх трьох зразків практично однакова і становить 1,1...1,3 МПа.

Методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з допомогою приладу REMMA-102-02 було досліджено поверхню мембран і здійснено їх рентгенівський мікроаналіз. Як показали дослідження, поверхня мембран характеризується кривизною та неоднорідністю. На фотографіях присутні темні (PTFE поверхня мембрани) і світлі ділянки (металеві включення). Поверхня мембран «розграфлена» на ділянки квадратної форми. В середині цих ділянок спостерігаються зони кулястої «кратероподібної» будови, як з внутрішньої, так і з зовнішньої сторін. Утворення «кратерів», очевидно, можна пояснити висиханням зразків мембран. У зразках I і III рентгенівський мікроаналіз не показав наявності інших сполук металів, крім оксиду цирконію. У зразку II (внутрішня сторона) рентгенівський мікроаналіз показав, крім ZnO_2 , вміст у вагомих кількостях сполук Ni, Fe і Ti, які, очевидно, потрапили туди внаслідок корозійних процесів.

Дослідження відпрацьованих зразків мембран показали, що за своїми характеристиками та функціональним призначенням вони можуть використовуватись для розділення катодного і анодного просторів під час електрохімічної регенерації хінгідронного поглинального розчину.

Дослідження електрохімічної регенерації хінгідронного поглинального розчину здійснювали на лабораторній установці з непротічний електролізером, виготовленим з органічного скла, товщиною 4 мм. Електролізер був обладнаний термометром, скляним змішувачем для циркулювання теплоносія від водяного термостата та магнітною мішалкою. У анодний простір електролізера заливали досліджуваний розчин складу, г/л: Na_2CO_3 – 10, NaHCO_3 – 10, хінгідрон – 10. Загальний об'єм електролізера – 1,56 дм^3 , а анодного простору – 1,2 дм^3 . Товщина текстолітової рамки, у яку вставляли досліджувані мембрани, рівна 5 мм. Електроди – платино-титанові (ПТА), площею $S_a = S_k = 36,24 \text{ см}^2$. Відпрацьовані мембрани, перед дослідженнями 10 днів вистоявали у 7 % розчині NaOH для відновлення іонообмінної ємності. Електроліз здійснювали протягом 15 хв. за постійної анодної густини струму, значення якої було попередньо визначено за результатами вольтамперних досліджень (ЦВА) електродів у досліджуваному розчині. В процесі електролізу заміряли силу струму і напругу на комірці. У кінці електролізу відбирали проби аноліту на аналіз. Розроблена нами методика аналізу враховувала результатами потенціометричного титрування проб розчину ($V_{\text{т.е.}}$, мл), аналіз кривих ЦВА, значень pH і ОВП розчинів та в цілому характеризувала зміну концентрації окисної форми хінгідронного окисника. Одержані результати порівнювали для кожного із видів мембран, а також з результатами, одержаними в електролізері без розділення катодного і анодного простору. Узагальнені результати досліджень представлені в таблиці.

**Узагальнені результати досліджень електрохімічної регенерації
хінгідронного поглинального розчину**

№	Мембрана	Темпе- ратура, °C	Струм, А	Загальна напруга, В	Аналіз аноліту		
					рН	ОВП, В	V _{т.е.} , мл
1	Відсутня	18	8,1	9,4	9,32	-0,212	4,5
2	Зразок І	19	8,1	9,9	9,05	-0,187	6,2
3	Зразок ІІ	19	8,1	10,1	9,05	-0,159	6,9
4	Зразок ІІІ	19	8,1	10,1	8,95	-0,165	7,2

Як показали результати досліджень, порівняно з бездіафрагмовим електролізом, в аноліті спостерігається дещо менші значення рН, що пов'язано з підкисленням анодного простору. Аноліт характеризується вищим окисно-відновним потенціалом і підвищеними концентраціями окисної форми хінгідронного окисника.

Отже, під час електрохімічної регенерації хінгідронного поглинального розчину з використанням відпрацьованих катіонообмінних мембран було збільшення концентрації окисної форми хінгідронного окисника. Найвище значення концентрації окисної форми хінгідронного окисника було досягнуто на зразку ІІІ (мембрана Нафіон N2030WX), хоча позитивний результат досліджень було досягнуто на всіх зразках.

Quinhydrone method of gases purification from hydrogen sulfide.

Electrochemical regeneration of the absorbing solution

A.V. Slyuzar, PhD in technical sciences, R.L. Bukliv, PhD in technical sciences,
Yu.Ya. Melnyk, Ya.O. Yakymenko, P.V. Myliutyna,
(Lviv Polytechnic National University)

The chemistry of the quinhydrone method of gases purification from hydrogen sulfide is described. It is shown that the electrochemical regeneration of the absorbent solution avoids the side reaction of dissolved hydrogen sulfide oxidation by oxygen. It is suggested to carry out the electrochemical regeneration of the quinhydrone absorbing solution in the membrane electrolyzer using the waste cation-exchange membranes of chlorine and caustic soda production.

Keywords: *gases purification, hydrogen sulfide, absorbing solution, quinhydrone, electrochemical regeneration.*

ВПЛИВ ПРИРОДНИХ ВОДОРОЗЧИННИХ СПОЛУК НА КОРОЗІЙНУ АКТИВНІСТЬ СОЛОНОГО ВУГІЛЛЯ (СВ)

А.І. Фатєєв, Т.Г. Шендрік

Інститут вугільних енерготехнологій (ІВЕ) НАН України

Проведено кількісне порівняння мінеральних відкладень на металевих поверхнях нагріву при спалюванні (850 °С, 2 год) СВ та іншої вуглецевої сировини. Видалення солей водною екстракцією СВ помітно знижує інтенсивність формування сублімованих кластерів на металевих поверхнях. Методом рентгенофазового аналізу (РФА) визначено речовинний склад сполук, які утворюються при спалюванні солоного вугілля у муфельній печі та визначають наявність помітних корозійних процесів. У випадку знесоленого вугілля кількість корозійних сполук є мізерною.

Ключові слова: *солоне вугілля, муфельне спалювання, мінеральні відкладення, корозійні сполуки.*

Незважаючи на проблеми, що виявляються при спалюванні вугілля з високим вмістом солей, т.з. солоного вугілля, воно залишається реальним енергоносієм не тільки в Україні, але й у Китаї, США, Австралії та Польщі [1].

Визначали вплив водорозчинних солей СВ на формування відкладень та утворення корозії на поверхні металевих тестерів (пластин та стрижнів) при спалюванні зразків вугілля (табл. 1) в умовах муфельної печі.

Таблиця 1

Характеристика зразків солоного вугілля

Родовище	Зольність A^d , %	Вихід летких V^{daf} , %	Вологість W , %	Вміст Na_2O у золі, %	Сірка, S , %
Богданівське №25	5,0-5,7	42,8	12,7	6,62-7,22	2,7
Старобільське №1416	11,8-11,9	47,4	14,3	3,37-3,41	5,44
Старобільське №1413	7,0-7,7	43,7	20,3	6,43-6,7	2,78
Новомосковське №1	7,0-16,1	44,1	8,1	9,2-9,7	2,1

На рис. 1 подані результати приросту маси залізних стрижнів при спалюванні вихідного та промитого водою СВ, та тих, що піддавалися дії летких речовин при спалюванні інших видів сировини. Будь-яка горюча сировина додає маси тестеру, оскільки створює певні сублімовані кластери на металевій поверхні. Найбільша маса відкладень формується для вихідного СВ. Видалення водорозчинних солей [1] приводить до певного зниження приросту налипань.

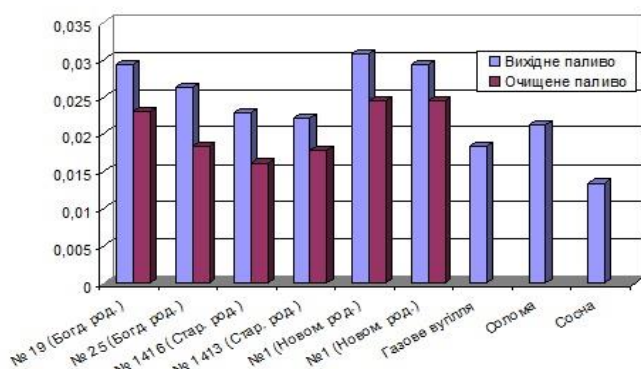


Рис. 1 – Приріст маси стрижнів під дією летких речовин

На металевих пластинах, що піддавалися дії летючих продуктів СВ, накопили потрібну кількість речовини, що утворилася на поверхні металу при спалюванні зразків. Для вихідного СВ спостерігали відлущування (ексфоліацію) новоутворених шарів та інтенсивний колір ареалів впливу.

Ексфоліювані частинки («окаліни» СВ) досліджували методом РФА (табл. 2).

Таблиця 2

Склад окалин з металевих пластин, що контактували з леткими продуктами СВ при 850 °С, 2 год

Зразок СВ з родовищ	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	FeS	NaCl
Богданівське, №25	35	17	30	16	2
Старобільське, №1416	18	34	23	25	0
Старобільське №1413	44	25	15	13	3

Видно, що склад окалин залежить від характеристик вихідного вугілля. Основними речовинами є очікувані оксиди заліза (75-85 %), вміст сульфідів заліза (13-25 %) та наявність і частка NaCl тісно пов'язані з кількісними характеристиками вихідних зразків СВ.

Бібліографічний список

1. Фатеев А.И., Романова Л.А. Влияние технологических факторов на процесс отмывки вредных примесей из соленых углей Украины // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. – № 3. – С. 6-10.

Effect of natural water-soluble compounds on corrosive activity of salty coals

A.I. Fateev, T.G. Shendrik, Doctor of chemical Sciences, Professor
(ICE NAS of Ukraine)

Keywords: salty coal, muffle ignition, mineral foaming, corrosion compounds.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СПОСОБІВ ОТРИМАННЯ
ТА ВНЕСЕННЯ АЦЕТАТІВ У ВУГІЛЬНУ СИРОВИНУ
НА ТЕМПЕРАТУРУ ЇЇ ЗМЕРЗАННЯ**

К.О. Шмельцер, М.В. Кормер, В.П. Лялюк, І.А. Ляхова

***Криворізький металургійний інститут
Національної металургійної академії України***

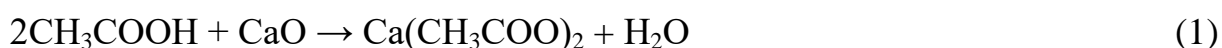
Авторами вивчені фізико-хімічні характеристики, способи отримання, особливості внесення в вугільні концентрати і характер впливу на змерзання вугілля ацетатів натрію, калію, кальцію, магнію. Виконані дослідження показали, що на температуру змерзання впливає спосіб утворення солі в товщі вугілля. Так, якщо в результаті утворення солі, як додатковий продукт утворюється газ, то температура змерзання вугілля знижується приблизно на 1,2 °С.

Ключові слова: вугілля, температура змерзання, ацетати металів, газові гідрати, змерзання.

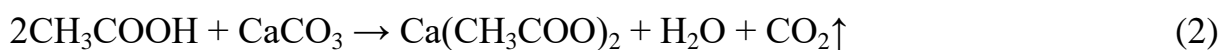
Досліджено можливість використання хімічних матеріалів ацетатної, форміатної, карбамідної груп для запобігання змерзання вугілля. Встановлено, що ацетат калію ефективно знижує температуру замерзання вугілля до мінус 12 °С, при цьому спостерігається чітка залежність між масовою часткою солі і температурою. Ацетат натрію, на відміну від ацетату калію, знижує температуру замерзання до мінус 8,5 °С при концентраціях не більше 3,0 %. В ході експерименту була розглянута залежність температури змерзання вугілля від різних варіантів отримання та внесення зазначених реагентів в вугільну сировину. Так, використовували такі способи:

1) спочатку ацетати кальцію і магнію перемішували з вугіллям у вигляді сухих солей, які попередньо отримували з оксидів або карбонатів металів і оцтової кислоти;

2) за другим способом ацетати кальцію і магнію отримували безпосередньо в товщі вугілля. Для цього вугілля з початку змішували з оксидом кальцію або магнію. Потім отриману суміш ретельно перемішували з еквівалентною кількістю 60 % оцтової кислоти, за реакцією:



3) третій спосіб отримання ацетатів кальцію і магнію заснований на реакції карбонатів цих металів з оцтовою кислотою за реакцією:



Наважка вугілля в цьому випадку ділилася на 5 частин по 100 г кожна. Кожна частина ретельно перемішувалась з карбонатом кальцію або магнію,

потім шарами укладалася в ємності. Кожен шар заливався розрахунковою кількістю кислоти без перемішування.

Порівнюючи результати дослідів встановили, що вугілля, оброблене першими двома способами змерзається при мінус 13,5 °С, а при використанні третього способу змерзається при більш низькій температурі мінус 14,7 °С, якщо звести перемішування до мінімуму, щоб газ, який утворюється по можливості не виділявся з вугілля. Отже, можна припустити, що основна маса газу утворює з водою при знижених температурах льодоподібні кристалічні сполуки, які складаються з молекул води і газу – газові гідрати. Гідрати вуглекислого газу, що утворилися на поверхні льоду мають пухку і пористу структуру, що і сприяє збереженню сипкості вугілля. Так, в газонасичених зразку волога вугілля буде взаємодіяти з вуглекислим газом, і внаслідок цього температура замерзання буде знижуватися.

Investigation of the influence of methods of production and introduction of acetates in coal raw materials to the freezing point

E.O. Shmeltser, PhD in technical sciences, M.V. Kormer, PhD in chemical sciences, V.P. Lyaluk, Doctor of Technical Sciences, I.A. Lyakhova, PhD in technical sciences (KMI of NMetAU)

Attention focuses on their physicochemical characteristics, methods of preparation and of introduction in coal concentrate acetates of sodium, potassium, calcium, magnesium, and their influence on freezing. It is found that the freezing point depends on the method by which the salt is formed in the coal. In particular, if gas is formed as a result of salt formation, the freezing point is lowered by 1.2 °C.

Keywords: coal, freezing point, acetates, gas hydrates, freezing.

СЕКЦІЯ II

НАФТОПЕРЕРОБКА І НАФТОХІМІЯ, ХІМОТОЛОГІЯ ПАЛЬНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 665.733

ДЖЕРЕЛА ВТРАТ НАФТОПРОДУКТІВ ПІД ЧАС РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОПЕРАЦІЙ З НИМИ

С.В. Бойченко, Н.Г. Калмикова

Національний авіаційний університет

Проведено літературний огляд існуючих видів та джерел втрат нафтопродуктів під час різних технологічних операцій з ними.

Ключові слова: джерела втрат, види втрат, нафтопродукти, технологічні операції.

Підвищення ефективності використання моторних палив на сьогодні є одним із найреальніших напрямів вирішення енергетичних і екологічних проблем водночас [1].

Не менш актуальною проблемою на сьогодні є забруднення навколишнього середовища токсичними речовинами внаслідок втрат нафтопродуктів під час різних технологічних операцій з ними, що ставить під загрозу екологічну рівновагу та здоров'я людини, завдає матеріального збитку та значно скорочується технічний ресурс двигуна транспортного засобу [2].

З моменту видобутку до безпосереднього використання нафтопродукти піддаються більш ніж 20 перевалкам, при цьому 75 % втрат мають місце в результаті випаровування і тільки 25 % – через аварії і витік. За різними оцінками, щорічно в атмосферу планети викидається 50-90 млн. т. вуглеводнів. Значна частина цих викидів відбувається на підприємствах нафтопереробної і нафтогазовидобувної промисловості.

На нафтопереробному заводі (НПЗ) основні втрати відбуваються в резервуарах (17,9 % від загальних втрат) при спалюванні на факелах (18,1 %), через негерметичність обладнання (16,4 %), у нафтовідділювачах (5,2 %), в очисних спорудах (8,3 %) [3].

Таблиця 1

Основні втрати на НПЗ [3]

№ з/п	Види втрат на НПЗ	Втрати у відсотках, %
1.	В резервуарах	17,9
2.	При спалюванні на факелах	18,1
3.	Через негерметичність обладнання	16,4
4.	У нафтовідділювачах	5,2
5.	В очисних спорудах	8,3

Втрати нафтопродуктів, що мають місце під час проведення різних технологічних операцій, зокрема, зберігання й транспортування, можна умовно поділити на кількісні, якісні, змішані й аварійні.

Кількісні втрати нафтопродуктів пов'язані з їх витіканням, проливанням, неповним зливом, змішанням, підтіканням, переповненням і порушенням герметичності ємностей.

Аварійні втрати мають місце внаслідок пошкодження резервуарів, трубопроводів та обладнання. До змішаних відносять втрати, що є наслідком фізико-хімічних властивостей нафтопродуктів, дії метеорологічних факторів та недосконалості сучасного обладнання із запобігання втратам нафтопродуктів при виконанні технологічних операцій.

Значною частиною змішаних втрат є втрати від випаровування під час проведення різних технологічних операцій, зокрема, зберігання й транспортування.

При перекачуванні, зберіганні, зливі, наливанні, транспортуванні і застосуванні нафтопродуктів відбуваються процеси, випаровування, що призводять до кількісних втрат і зміни якості нафтопродуктів. Встановлено, що з часу виробництва до безпосереднього використання в двигунах палива в середньому перекачують з ємності в ємність 10 разів, перевозять різними видами транспорту, зберігають на складах і базах. Необхідно також врахувати втрати з паливної системи машин. Загальна кількість втрат нафтопродуктів від випаровування сягає 10 %. Це складає мільйони тонн і завдає великого економічного збитку народному господарству. Втрати легких фракцій призводять до погіршення якості палива, що зменшує термін служби і надійність роботи двигунів [4].

Втрати від випаровування є головною складовою частиною загального балансу втрат [5].

Походження цього виду втрат є наслідком недосконалості і несправності технологічного устаткування для збереження і використання нафтопродуктів, особливо автомобільних і авіаційних бензинів, а також застосуванням застарілої нормативної бази щодо природних втрат при різних технологічних і складських операціях з ними. Ці втрати регламентовані і визначаються відповідно до нормативного документа «Норми природних втрат нафтопродуктів» [3].

Втрати вуглеводневих палив від випаровування в умовах їх зберігання обумовлюються властивістю нафти і нафтопродуктів випаровуватися з відкритої поверхні. При цьому основним джерелом втрат від випаровування є «дихальна» арматура резервуарів [6]. Випаровування нафтопродуктів при їх зберіганні становлять основну частку втрат [7].

Втрати нафтопродуктів під час технологічних операцій спостерігаються внаслідок викидів пари палив при великих та малих «диханнях», вентиляції газового простору, неякісного стану ущільнень технологічного обладнання, порушення правил зливу - наливу палив, недотримання строків регламентних робіт резервуарного парку (корозія резервуарної поверхні, «відпотіння», дефекти зварювальних швів тощо). У резервуарних парках втрати від

випаровування (природні втрати) досягають 75 % всіх втрат нафтопродуктів. Об'єм втрат нафтопродуктів при зберіганні в резервуарних парках при недостатній герметизації резервуарної покрівлі та високій оборотності резервуарів подано в табл. 2. [8].

Таблиця 2

Втрати нафтопродуктів при зберіганні в резервуарних парках [8]

Джерела втрат	Об'єм втрат, %	Причина втрат
Вентиляція газового простору	60-65	Порушення вимог герметизації резервуарів (особливо покрівель)
«Великі дихання»	32-34	Висока оборотність резервуарів
«Малі дихання»	3-6	Добові температурні коливання

Враховуючи те, що забруднення навколишнього середовища токсичними речовинами внаслідок втрат нафтопродуктів під час різних технологічних операцій ставить під загрозу екологічну рівновагу та здоров'я людини, завдає матеріального збитку та значно скорочується технічний ресурс двигуна транспортного засобу, вкрай необхідно використовувати засоби попередження втратам. Також, досить важливим є роботи над вдосконаленням існуючих та пошук нових засобів та методів запобігання, дотримання правил використання нафтопродуктів під час технологічних операцій.

Бібліографічний список

1. Трофімов І.Л., Черняк Л.М., Шкільнюк І.О. Наукова робота за темою «Концепція енергоощадності у процесах транспортування та зберігання моторних палив». Реферат наукової роботи.
2. <https://www.cnbc.com/2017/08/22>.
3. Ковалко М.П., Денисюк С.П. Енергозбереження – пріоритетний напрямок державної політики України. – К.: УЕЗ, 1998. – 506 с.
4. С.В. Бойченко, Н.М. Кучма, В.В. Єфіменко, О.С. Тітова, Л.М. Черняк. Хімотологія: Навч.-метод. посібник.
5. Emission Factor Documentation for AP42, Organic liquid storage tanks, September 2006.
6. Бойченко О.В. «Моніторинг природних втрат палив при зберіганні та застосування сорбентів для їх зменшення». Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. Київ 2001. НАУ.
7. Ю.І. Дорошенко, Н.В. Люта «Огляд сучасних методик розрахунку втрат нафтопродуктів від випаровування за умов зберігання у наземних резервуарах». Нафтогазова інженерія. Науковий вісник ІФНТУНГ. 20012.
8. Е.И. Зоря, И.В. Орехова, А.С. Черезова «Сравнительный анализ методик расчёта потерь лёгких фракций углеводородов из резервуаров хранения». Промышленный сервис № 3. 2017.

**Sources of losses of petroleum products during various
technological operations with them**

S.V. Boichenko, Doctor of Technical Sciences, Professor,
N.G. Kalmikova, postgraduate

A literary review of existing types and sources of petroleum product losses during various technological operations with them has been carried out.

Keywords: *sources of losses, types of losses, oil products, technological operations.*

МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ АДГЕЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ

А.Б. Григоров

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

Запропоновано метод визначення адгезійних властивостей пластичних мастил, заснований на визначенні швидкості обертання ротору лабораторної центрифуги, при якій величина втрати мастила з поверхні металевієї пластини, розташованої у гнізді центрифуги, буде дорівнювати 50 % від початкової маси.

Ключові слова: *пластичні мастила, адгезійні властивості, режим експлуатації, центрифуга, швидкість обертання.*

Адгезійні властивості відносяться до найважливіших експлуатаційних властивостей пластичних мастил, від яких залежать умови їх використання, а також надійна експлуатація вузла (механізму), де вони застосовуються. Вони характеризують здатність мастила утримуватися на металевій поверхні, виконуючи свої функції під дією різних факторів: швидкостей, навантажень, впливу температури і води тощо [1, 2]. Адгезійні властивості пластичних мастил, які містять у своєму складі різні полімери та використовуються у підшипниках ковзання і качання, прийнято визначати за допомогою метода ASTM D2979. Цей метод заснований на визначенні сили (навантаження), яке необхідно для відриву мастила від поверхні, на яку воно було нанесено. Але такий підхід не відображає тих сил, що впливають на пластичне мастило, яке нанесено на металеву поверхню вузла (механізму) під час його реальної експлуатації.

Таким чином, виникає потреба у розробці нового методу визначення адгезійних властивостей пластичних мастил з урахуванням умов їх експлуатації. Так, альтернативою до методу ASTM D2979 може стати метод, заснований на визначенні адгезійних властивостей пластичних мастил по швидкості обертання ротору центрифуги (ω , об/хв.). Для цього необхідно використовувати лабораторну центрифугу та спеціально підготовлені (промиті розчинником та висушені) металеві пластини зі сталі марки ШХ9, які під час визначення розташовувати у гніздах головки центрифуги. Для підтримання постійності вимірювання нанесення пластичного мастила на поверхню пластини здійснюється за допомогою пуансону сталої товщини. Перед початком випробування пластини з пробою мастила необхідно зважити та зафіксувати початкове значення маси. Потому пластини розташовували у гніздах лабораторної центрифуги, яка має функцію підігріву, таким чином, щоб поверхня пластини з нанесеною пробою мастила певної товщини була розташована паралельно осі обертання центрифуги. Далі задавалась ω , об/хв. і температура. Після цього пластини з пробою мастила витримували при цій швидкості протягом 5 хвилин. Після проведення випробування центрифугу

зупиняють, зважують пластину з пробою мастила та розраховують залишкову масу мастила на пластині, по якій оцінюють адгезійні властивості пластичного мастила (А, % мас.) за формулою наступного вигляду:

$$A = \frac{m_0 - m_1}{m_n} * 100\% , \quad (1)$$

де m_0 – маса металевої пластини з пробою мастила до випробування, г;
 m_1 – маса металевої пластини з пробою мастила після випробування, г;
 m_n – маса навіски, г.

Після цього необхідно побудувати графік залежності $A = f(\omega)$ та визначити величину ω , при якій А буде дорівнювати 50 % втрати початкової маси мастила. Це значення можна прийняти за межу між раціональним (штатним) та екстремальним режимом експлуатації вузла де застосовується пластичне мастило [3].

Таким чином, можна визначити граничну величину ω , перевищення якої в умовах реальної експлуатації може призвести до стрімкого зниження кількості пластичного мастила у вузлі, що у кінцевому етапі може викликати змащувальне голодування і виходу вузла зі строю.

Бібліографічний список

1. Манг Т. Смазки. Производство, применение, свойства: [справочник] / Пер. с англ. под ред. В.М. Школьников. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 944 с.
2. Rizvi S.Q.A. Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design / S.Q.A. Rizvi. – ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2009. – 443 p.
3. Maintenance of bearings: / [reference]. NSK Ltd. Tokyo, Japan 2009. – 88 p.

Method for identifying the adhesive properties of plastic greases

A.B. Grigorov, candidate of technical sciences, associate professor,
(NTU “KhPI”)

The method of recognizing the adhesive properties of greases, based on the getting the rotation speed of the rotor of the laboratory centrifuge under which the value of the weight loss on the surface of the metal plate, placed at the center of the centrifuge, will be equal to 50 % of the initial weight, was proposed.

Keywords: greases, adhesive properties, operating mode, centrifuge, rotation speed.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ ЄВРО 5

А.Б. Григоров, О.В. Троценко

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

Запропоновано загальний методологічний підхід щодо виробництва автомобільних бензинів марок А-92 та А-95 з вузьких прямогоних фракцій, отриманих з установок первинної переробки нафти або газового конденсату, та антидетонаційних добавок.

Ключові слова: бензини, стійкість до детонації, фракційний склад, добавки, фракції.

Відомо, що автомобільний бензин, що виробляється на нафтопереробних заводах країн ЄС, складається з прямогоних бензинових фракцій (10 %), фракцій каталітичного крекінгу (30 %), реформату (40 %) та 20 % добавок, що підвищують стійкість бензину до детонації. У якості цих добавок частіше за все застосовують алкілат, ізомеризат та оксигенати – етанол (C_2H_5OH) та метил-трет-бутиловий ефір ($(CH_3)_3COCH_3$). У зв'язку з тим, що з 1 січня 2018 року Україна перейшла на використання автомобільного бензину, який за рівнем екологічної безпеки відповідає класу Євро5, вітчизняні виробники бензинів марок А-92 та А-95 зіштовхнулися з певними складнощами, які у загальному вигляді представлені на рис. 1.



Рис. 1 – Обмеження вмісту компонентів бензинів А-95 та А-95 вимогами Євро5

Очевидно, що вміст компонентів, які забезпечують рівень стійкості до детонації бензинів А-92 та А-95 обмежено вимогами, встановленими стандартом [1]. При сучасному стані нафтопереробної промисловості України, коли для виробництва бензину А-92 та А-95 немає можливості використовувати фракції каталітичного крекінгу та риформінгу, виникає необхідність компаундувати бензин на базі вузьких прямогоних фракцій із застосуванням добавок, які або мають значну вартість, або є обмеження по їх вмісту у складі бензину.

Тоді, на підставі усього викладеного вище, запропонуємо загальний методологічний підхід до виробництва бензинів А-92 та А-95 з вузьких прямогоних фракцій та антидетонаційних добавок:

1) З числа прямогоних фракцій необхідно скласти композицію з урахуванням вимог по вмісту сірки, об'ємної долі бензолу, та вимог щодо фракційного складу. Дана композиція повинна не створювати парових пробок у системі живлення двигуна у літній час та забезпечувати легкий запуск у зимовий період експлуатації (початок кипіння 30-45 °С), забезпечувати швидкий прогрів двигуна та плавний перехід з одного швидкісного режиму експлуатації на іншій (об'ємна доля випаровування при 100 °С повинне заходитися у межах 46-71 % об.) та сприяти повному згорянню палива у двигуні (кінець кипіння не перевищує 210 °С).

2) Визначити стійкість до детонації отриманого базового бензину та на підставі отриманої інформації розробити композицію антидетонаційних добавок з урахуванням вимог [1].

3) Здійснити остаточну підгонку отриманої композиції по фракційному складу, що зумовлена перерозподілом компонентів по температурам кипіння.

Бібліографічний список

1. ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови». ДЦ «УкрНДНЦ», Київ, 2015. – 15 с.

Some aspects of Euro 5 gasoline production

A.B. Grigorov, candidate of technical sciences, associate professor, (NTU “KhPI”)

O.V. Trotsenko, postgraduate student, (NTU “KhPI”)

A general methodological approach for the production of motor gasoline A-92 and A-95 from the narrow rectilinear fractions obtained from petroleum or gas condensate plants and anti-knock additives is proposed.

Keywords: gasoline, detonation resistance, fractional composition, additives, fractions.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ГУМОВИХ ВІДХОДІВ

К.О. Гринишин, Т.І. Червінський, М.М. Братичак, О.Б. Гринишин
Національний університет «Львівська політехніка»

Проведено аналіз продуктів низькотемпературного піролізу гумових відходів (зношених автомобільних шин). Встановлено, що вузькі фракції, виділені з піроконденсату, можуть використовуватися як сировина для виробництва товарних моторних палив. Пірокарбон доцільно використовувати як тверде паливо або як сорбент для поглинання нафтопродуктів.

Ключові слова: *піроліз, піроконденсат, пірокарбон, зношені автомобільні шини, утилізація.*

Сьогодні надзвичайно актуальною екологічною проблемою є утилізація гумових відходів, зокрема зношених автомобільних шин. Кількість накопичених на спеціальних полігонах автомобільних шин у світовому масштабі вимірюється мільйонами тонн. Відомими методами утилізації зношених шин є спалювання для одержання теплової енергії, подрібнення з одержанням порошку або крихти з подальшим повторним використанням у виробництві гуми та процеси низькотемпературного або високотемпературного піролізу. На особливу увагу заслуговує процес низькотемпературного піролізу, оскільки він дає змогу одержати максимальну кількість рідкого продукту – піроконденсату – який можна використовувати як сировину для виробництва моторних палив. Цей процес є відносно простим, не вимагає тонкого подрібнення відходів, а також характеризується порівняно невеликим навантаженням на довкілля, оскільки відбувається в замкнутій системі.

Процес низькотемпературного піролізу зношених шин проводили в температурному інтервалі 500-550 °С. Одержано такі продукти: гази піролізу (15-20 % мас.); піроконденсат (30-40 % мас.); пірокарбон (25-35 % мас.); металокард (10-15 % мас.). Вихід продуктів залежить від режиму піролізу та типу гуми, яка надходить на переробку.

Одержаний піроконденсат розділяли на окремі фракції. Вихід бензинової фракції складав 30-35 % мас., дизельної – 45-55 % мас., залишку – 15-20 % мас.

Бензинова фракція, виділена з піроконденсату піролізу гумових відходів – це прозора рідина темно-коричневого кольору з температурними межами кипіння 80-205 °С та густиною 0,837 г/см³. Висока температури початку кипіння цієї фракції зумовлює низький тиск насиченої пари – 5,2 кПа. Вміст сірки складає 0,7 % мас., вміст ненасичених вуглеводнів – 19 % мас.

Дизельна фракція, виділена з піроконденсату піролізу гумових відходів, це рідина темно-коричневого кольору з осадом та помутнінням. Вона характеризується такими показниками: густина 0,910 г/см³; температура застигання – менше ніж мінус 15 °С; температура спалаху в закритому тиглі

85 °C; зольність 0,87 % мас.; вміст сірки 3,7 % мас.; вміст ненасичених вуглеводнів – 17 % мас.

Залишок після розділення піроконденсату – це чорний високов'язкий продукт з температурою спалаху у відкритому тиглі 115 °C та вмістом сірки 3,7 % мас.

Зрозуміло, що вуглеводневі фракції з такими характеристиками не можуть використовуватися як товарні моторні палива. Їх доцільно використовувати як сировину для виробництва палив. Для цього їх потрібно додавати до відповідних нафтових фракцій і переробляти з ними на промислових установках вторинної переробки нафти.

Пірокарбон, що утворюється в процесі піролізу гумових відходів, характеризується такими показниками: зольність 16,0-18,5 % мас.; вміст вологи 1,32 % мас.; вміст летких 4,6-5,3 % мас.; вміст сірки 2,64 % мас. Він може бути використаний як тверде паливо для одержання теплової енергії. Однією з характеристик пірокарбону є те, що він практично не змочується водою та добре поглинає нафтопродукти. Здатність до поглинання нафтопродуктів (в г пірокарбону на г нафтопродукту) складає: для сирої нафти 1,07; для моторної оливи 1,13; для дизельного палива 1,31; для бензину 1,46. Враховуючи цю особливість пірокарбону його можна використовувати як сорбент для локалізації розливів нафти і нафтопродуктів, а також для очищення води від нафтових забруднювачів.

Pyrolysis products of rubber waste characteristic

K.O. Grynysyn, student, T.I. Chervinsky, PhD in chemical sciences,
M.M. Bratychak, Doctor of Chemical Sciences, O.B. Grynysyn, Doctor of
Technical Sciences (Lviv Polytechnic National University)

The products of low-temperature pyrolysis of rubber waste, such as, worn-out car tires, have been analyzed. We established that the narrow fractions extracted from pyrocondensate can be used as raw material for the production of commercial motor fuels. In result, we demonstrated that pyrocarbon can be used as a solid fuel or as a sorbent to absorb petroleum products.

Keywords: *pyrolysis, pyrocondensate, pyrocarbon, worn-out car tires, recycling.*

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ УТВОРЕННЯ КРИСТАЛІВ ПАРАФІНУ В МАЗУТІ

К.О. Замікула, О.О. Тертишний, О.В. Тертишна, Л.О. Соколова

Державний вищий навчальний заклад

«Український державний хіміко-технологічний університет (УДХТУ)»

Експериментально визначено вплив депресорної присадки на кінетику процесу утворення кристалів парафіну в мазуті при переохолодженні. Проведено апроксимацію отриманих результатів. Визначено вплив депресорної присадки на швидкість утворення та об'єм кристалів.

Ключові слова: мазут, поляризаційна мікроскопія, утворення кристалів парафіну, депресорна присадка.

Кристалізація парафінів на поверхнях промислового обладнання призводить до зниження ефективності його експлуатації. Інтенсивне випадіння кристалів парафіну відбувається при переохолодженні нафтових дисперсних систем до температур, нижчих за їх температуру застигання.

Мета роботи – регулювання швидкості утворення кристалів парафіну в мазуті шляхом додавання депресорної присадки.

В якості об'єктів використано: мазут, мазут з депресорною присадкою рослинного походження у кількості 0,3 та 0,5 % мас. [1, 2].

Кожен зразок піддавався переохолодженню нижче температури його застигання на 5 °С (+23, +12 та +13 °С, відповідно). При даних температурах методом поляризаційної мікроскопії [3] отримано серію зображень (з інтервалом 12 с), які демонстрували процес утворення кристалів парафіну у реальному часі. Приклад динаміки росту об'єму кристалів парафінів зафіксованих у моменти 12, 60 та 456 с наведені на рис. 1-3. Світлі часточки на фото відповідають кристалам парафінів.

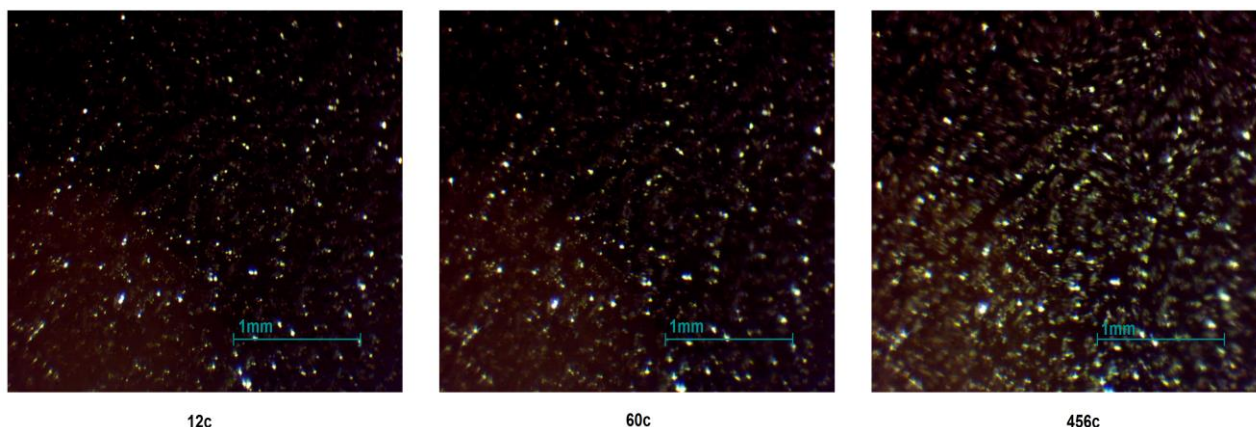


Рис. 1 – Динаміка росту кристалів парафіну в мазуті

За допомогою програми ImageJ, розраховували вміст кристалів парафіну, який функціонально пов'язаний з часткою площі, зайнятою кристалами.

Оскільки товщина зразків між предметним та покривним склом значно менша за область спостереження, то частка кристалів парафіну на зображеннях рівнозначна їх об'ємному вмісту.

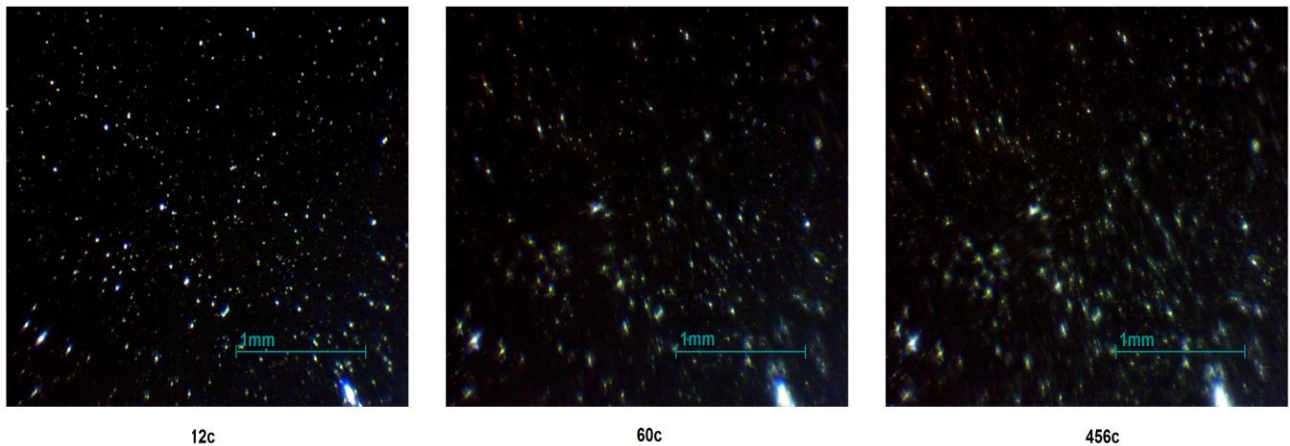


Рис. 2 – Динаміка росту кристалів парафіну в мазуті з додаванням 0,3 % мас. присадки

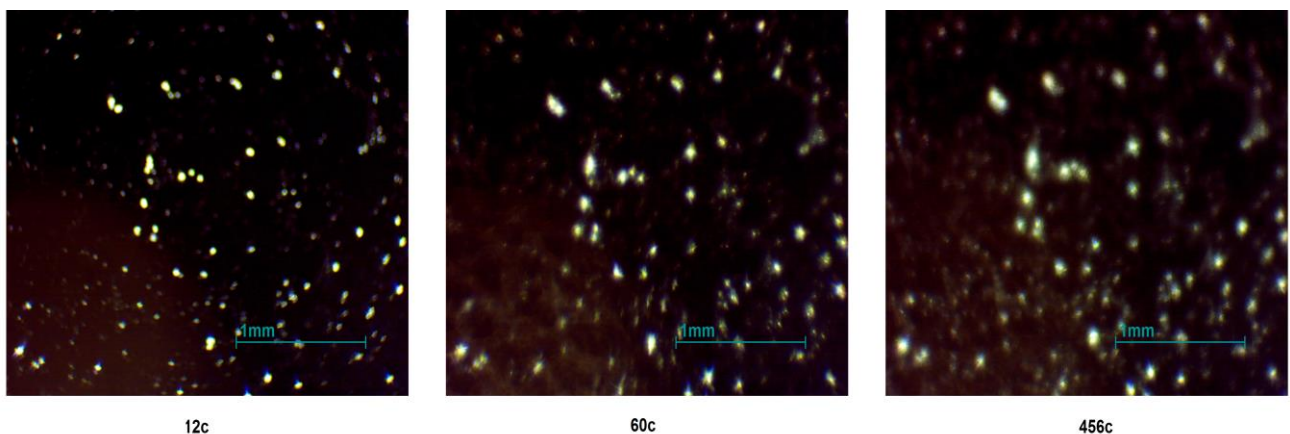


Рис. 3 – Динаміка росту кристалів парафіну в мазуті з додаванням 0,5 % мас. присадки

Отримані результати апроксимували наступним рівнянням [4]:

$$\varphi = \frac{A \cdot t}{B + t} \cdot \exp\left(\frac{-C}{\Delta T^2}\right)$$

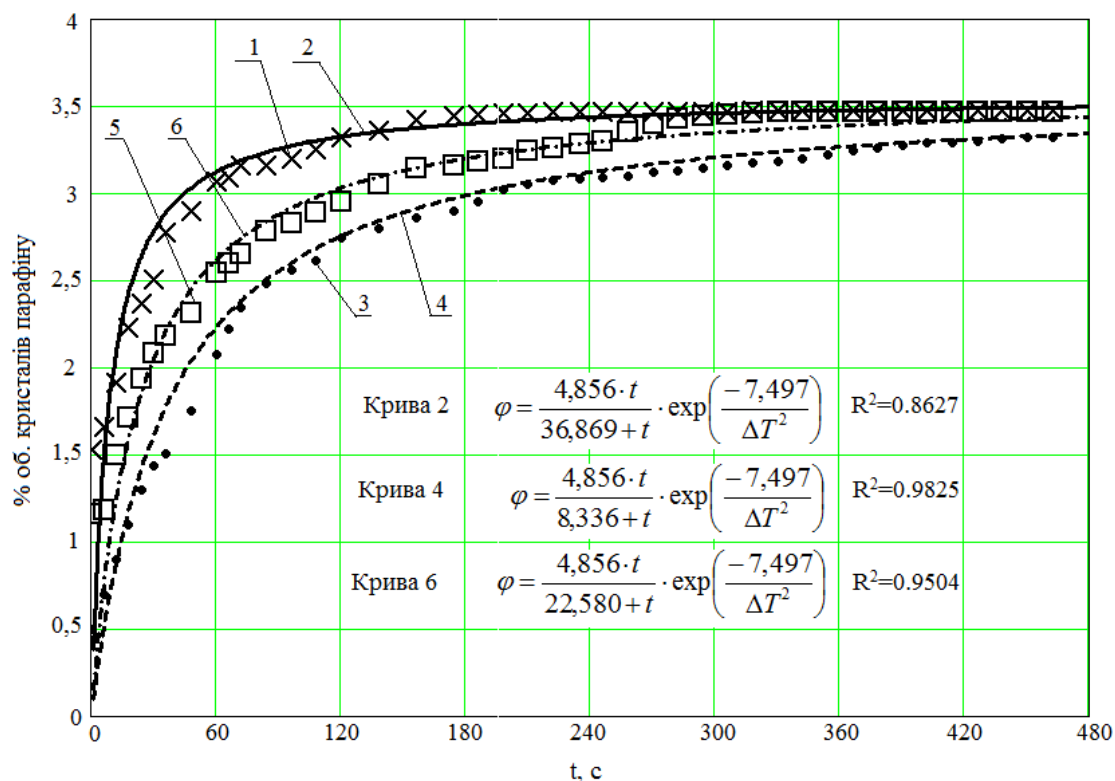
де φ – вміст кристалів парафіну, % об.;

t – час, с;

ΔT – переохолодження зразка, °С;

A , B , C – коефіцієнти, які підібрали методом ітерації за умови кращого узгодження з експериментальними даними.

Порівняння результатів експериментів та розрахунків наведено на рис. 4.



Кінетичні криві (експериментальні): 1 – чистий мазут; 3 – мазут +0,3 % мас. присадки; 5 – мазут +0,5 % мас. присадки; (апроксимаційні): 2 – чистий мазут; 4 – мазут +0,3 % мас. присадки; 6 – мазут +0,5 % мас. присадки

Рис. 4 – Кінетичні криві процесу утворення кристалів парафіну при переохолодженні мазуту

Швидкість процесу утворення кристалів парафіну найвища в початковий період, який триває до 45 с для чистого мазуту. Надалі процес сповільнюється. Додавання 0,5 % мас депресорної присадки пролонгує тривалість утворення кристалів до 80 с та зменшує їх концентрацію. У мазуті з 0,3 % мас. присадки швидкість кристалізації досягає свого максимуму тільки через 100 с. Максимальний об'ємний вміст кристалів парафіну в місці перегину кінетичної кривої становить для чистого мазуту – 3,0 %; для мазуту з 0,3 % мас. і 0,5 % присадки – 2,6 %, 2,8 %, відповідно.

Бібліографічний список

1. Замікула К.О. Математичне моделювання фазного стану нафтових дисперсних систем / К.О. Замікула, О.О. Тертишний, О.В. Тертишна // II Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології переробки паливних копалин», Харків 2019, С. 75-76.
2. Білокрилова Е.Є. Депресорно-диспергаторна присадка з відновлюваної сировини / Е.Є. Білокрилова, К.О. Замікула, О.О. Тертишний, О.В. Тертишна // IX Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», Дніпро 2019, С. 40-41.
3. Mohammed I. Zougari. Introduction to Crude Oil Wax Crystallization Kinetics: Process Modeling / Mohammed I. Zougari, Terry Sopkow // DBR

Technology Center/Schlumberger, 9450 17 Avenue, Edmonton, Alberta, Canada T6N 1M9.

4. Маркин А.Н. Исследование кинетики выделения парафинов из нефти. / А.Н. Маркин, С.В. Суховерхов // М.: Вестник ДВО РАН, 2011. № 5, С. 66-71.

Prediction of the effect of depressant additive on the kinetics of formation of paraffin crystals in oil dispersed systems

K.O. Zamikula, post-graduated student, O.A. Tertyshnyi, PhD in technical sciences, O.V. Tertyshna, PhD in technical sciences, L.O. Sokolova, PhD in technical sciences (Ukrainian State University of Chemical Technology)

The effect of the depressant additive on the kinetics of the formation of paraffin crystals in the fuel oil during supercooling was determined experimentally. The results obtained are approximated. The effect of depressant additive on the rate of formation and volume of crystals is determined.

Keywords: *fuel oil, polarization microscopy, formation of paraffin crystals, depressant additive.*

СИНТЕЗ КАТАЛІЗАТОРІВ ДОПАЛУ ДИЗЕЛЬНОЇ САЖІ ДВИГУНА АВТОМОБІЛЯ

О.О. Калініченко, В.О. Головенко, К.В. Роєнко

Державний вищий начальний заклад

«Український державний хіміко-технологічний університет»

Розглянуто технологію одержання каталізаторів для автомобільних фільтрів плазово-електролітичним синтезом. Показано, що каталітична маса може бути нанесена на оксидні пористі шари, сформовані з водних розчинів на металевих конструкціях будь-якої форми. Розглянуто два способи нанесення активної маси: послідовним просоченням оксидної матриці в розчинах солей активних металів і безпосереднім осадженням каталітично активних елементів в процесі електролізу. Показано, що, на відміну від методу просочення, який дозволяє вводити активні катіонні компоненти (Cu^{2+} , Mn^{4+} , Co^{4+} , Mo^{4+}), метод плазово-електролітичного синтезу обмежений лише можливістю введення аніонних складових (WO_4^{2-} , MnO^4 , VO^{3-} , SbO^{2-} , MoO_4^{2-}). Встановлено, що отримані покриття знижують температуру згоряння дизельної сажі в діапазоні 160-180°C. Показана можливість одночасного нанесення на поверхню металу комбінованих оксидів, наприклад, $n\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)/\text{W}(\text{Mo})\text{O}_x$.

Ключові слова: *плазово-електролітичний синтез, покриття, напруга, електроліт, каталізатор, дизельна сажка, каталітичне горіння сажі, просочення.*

Плазово-електролітичний синтез (ПЕС) використовують для отримання оксидних покриттів на сплавах алюмінію, титану, магнію. У якості електролітів використовують водні розчини солей з полімерними аніонами – силікати, фосфати, ванадати і вольфрамат лужних металів. Зазначена технологія дозволяє отримувати на поверхні металу пористі оксидно-керамічні покриття, добре зчеплені з основою [1, 2].

Введення компонентів електролітів в оксидні плівки дозволяє формувати покриття різноманітного складу і властивостей – від каталізаторів [3] і біологічно активних шарів до декоративних кольорових плівок.

Каталізатори отримували двома способами. У першому варіанті на алюміній наносили вольфрам за допомогою плазово-електролітичного синтезу. В якості електроліту використовували $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією 1-11 г/л та натрієве рідке скло – 1,6-18 г/л. Час ПЕС змінювався від 3 до 37 хвилин. Другий варіант полягав у тому що оксидні покриття на алюмінії отримували методом ПЕС, а потім просочували їх у водних розчинах натрію волфрамвокислому (5-207 г/л). При отриманні зразків для просочення, в якості електроліту застосовували натрієве рідке скло з концентрацією 1,6-18 г/л, час варіювали у тих же межах 3-37 хв. Просочені зразки сушили при 105 °C протягом 30 хв. та прожарювали при 550 °C – 30 хв. [4]. Одержані зразки покриття (рис. 1) піддавали аналізу.

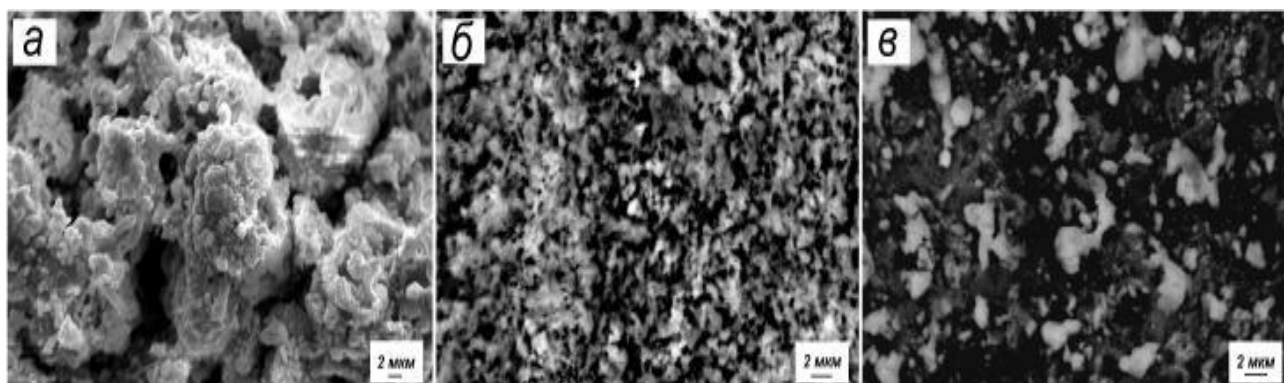


Рис. 1 – Рельєфне зображення каталітичного покриття: оксидно-керамічний підшар (а), активний шар з просоченням (б), каталізатор з сажею (в)

Підвищення концентрації натрію вольфрамівокислого у електроліті підвищує вміст вольфраму у покритті. Більш активно на цей показник впливає концентрація рідкого скла в електроліті та час плазмового електролітичного синтезу. Вміст вольфраму в покритті суттєво підвищується з подовженням часу ПЕС. Збільшення вмісту рідкого скла у електроліті підвищує вміст вольфраму у покритті при будь-якій тривалості процесу.

Таблиця 1

Кінетичні параметри реакції горіння сажі в присутності чистого і просоченого шару алюмосилікатів [4]

Кінетичний параметр	Склад зразку		
	Чиста сажа	Шар АІОП із сажею	Просочений активними компонентами шар АІОП з сажею
$T_m, ^\circ\text{C}$ (експ.)	415	415	238
$E_A(n=2/3)$, кДж/моль	69	68	56
$\ln(k_0)$	3,7	3,2	5,0

Визначення кінетичних параметрів каталітичного окиснення сажі було проведено за методиками, наведеними у роботі [5]. Дериватографічний аналіз зразків показав, що температура згоряння чистої сажі і сажі на алюмосилікатному носії складає $\sim 415^\circ\text{C}$, а на каталітичному шарі, просоченому солями, – 238°C . Таким чином можна стверджувати, що чисті алюмосилікати не володіють каталітичною активністю, тобто не викликають протікання побічних реакцій. В той же час каталізатор, просочений солями, знижує температуру згоряння сажі майже на 170°C .

ВИСНОВКИ

Встановлено, що метод ПЕС дозволяє більше вести вольфраму у покриття у 50 разів, ніж метод просочення заздалегідь отриманого оксидного покриття. Концентрація натрію вольфрамівокислого у електроліті не так суттєво впливає на концентрацію вольфраму у покритті на відміни від концентрації $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у розчині просочення.

Показано, що при проведенні ПЕС у розчині рідкого скла пористість покриття прямо пропорційно зростає з концентрацією скла у електроліті. При додаванні до електроліту натрію вольфраматокиислого пористість залежить тільки від часу процесу і має екстремальну залежність з максимумом при 25 хв.

Встановлено, що товщина покриття при проведенні ПЕО у розчині рідкого скла зростає більше при подовженні часу процесу, ніж при підвищенні концентрації скла у електроліті у 1,7 рази. При додаванні до електроліту натрію вольфраматокиислого покриття практично не росте з часом при концентрації скла до 5 г/л.

Доведені каталітичні властивості покриттів на прикладі реакції випалювання дизельної сажі. Показано, що за хімічним складом і пористістю оксидно-керамічні покриття, одержані на алюмінії в силікатному розчині, можуть служити інертним підшаром для подальшого нанесення каталітично-активних оксидів. Встановлено, що одержані покриття знижують температуру згоряння дизельної сажі приблизно на 180 °С.

Бібліографічний список

1. Clyne T.W., Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals // International Materials Reviews. – 2019. – Vol. 64:3. – P. 127-162.

2. Cheng Yung-liang, Xue Zhi-gang, Wang Q., Wu Xiang-Quan, Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy // Electrochimica Acta. – 2013. Vol. 107. – P. 358-378.

3. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Andenko N.A., Kaidalova T.A, Panin E.S., Gordienko P.S. Anodic-spark oxidation of aluminum alloy in tungstate electrolytes // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75:4. – P. 573-578. Translated from Zhurnal Prikladnoi Khimii. – 2002. – Vol. 75:4. – P. 587-592.

4. Калініченко О.О. Оксидні каталізатори на металевих носіях для випалювання дизельної сажі / О.О. Калініченко, Н.Л. Гуревіна, Д.О. Міснянкін, Л.О. Сніжко // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 2:106. – С. 62-67.

5. Тырина Л.М. Модифицированные переходными и редкоземельными металлами оксидные покрытия на алюминии и их активность в реакции окиснения СО / Л.М. Тырина, В.С. Руднев, А.Ю. Устинов, И.В. Лукиянчук, П.М. Недозоров, И.В. Черных, Е.Э. Дмитриева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50:4. – С. 420-427.

Synthesis of catalytic converters of diesel engine carbon black

O.O. Kalinichenko, PhD in technical sciences; V.O. Holovenko, PhD in technical sciences; K.V. Roienko, PhD in technical sciences

The technology of obtaining catalysts for automobile filters by plasma-electrolytic synthesis is considered. It is shown that the catalytic mass can be deposited on oxide porous layers formed from aqueous solutions on metal structures of any shape. Two methods of applying active mass are considered: sequential

impregnation of the oxide matrix in solutions of salts of active metals and direct deposition of catalytically active elements in the process of electrolysis. It is shown that, unlike the impregnation method, which allows to introduce active cationic components (Cu^{2+} , Mn^{4+} , Co^{4+} , Mo^{4+}), the PES method is limited only by the possibility of introducing anionic components (WO_4^{2-} , MnO_4^- , VO_3^{3-} , SbO_3^{3-} , MoO_4^{2-}). It is established that the obtained coatings reduce the combustion temperature of diesel soot in the range of 160-180°C. The possibility of simultaneous application to the metal surface of combined oxides, for example, $n\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)\text{W}(\text{Mo})\text{O}_x$.

Keywords: *plasma-electrolytic synthesis, coatings, voltage, electrolyte, catalyst, diesel soot, catalytic combustion of soot, impregnation.*

АНТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БІТУМНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

Проведено дослідження захисних властивостей нафтопродуктів, отриманих з використанням вторинної сировини, зокрема полімервмісних бітумів, які планується використовувати у якості аналогів до нафтопродуктів, отриманих з класичної нафтової сировини.

Ключові слова: нафтовий илам, полімер, композиція, бітум, корозія.

Для дослідження захисних властивостей було обране полімервмісний бітум, який містив добавку поліпропілену і пінополістиролу (ППС) у кількості 10 % мас, та був отриманий за технологією, що описано у роботі [1].

Дослідження захисних властивостей бітуму відбувалося в умовах виникнення електрохімічного руйнування металевої поверхні, який представляє собою розчинення металу в розчині середовища у вигляді гідратованих іонів (анодний процес) з водневою або кисневою деполяризацією (катодний процес). При цьому, захисні властивості полімервмісного бітуму, які виражалися у захисту металевих поверхонь від електрохімічної корозії, визначалися за швидкістю анодного процесу. Для цього були одержані поляризаційні залежності з використанням потенціостату Р-45Х. Залежність значення потенціалу досліджуваного електрода від щільності струму використовувалась для оцінки корозійного захисту розроблених матеріалів [2, 3].

Гальванодинамічний режим досліджень виявився не ефективним для досліджуваних захисних покриттів, через великий омичний опір цих покриттів і їх водофобність. Тому вольт-амперні дослідження проводили в потенціодинамічному режимі. Розгортку потенціалу проводили від $-2,0$ В (потенціали виділення водню) до $+2,0$ В (потенціали не тільки виділення кисню, а й утворення пероксисполук на поверхні досліджуваних зразків).

Проведені дослідження показали, що у дослідженому діапазоні значень потенціалів, на незахищеній металевій пластині, відбувається виділення водню при потенціалах, що перевищують $-0,70$ В, та виділення кисню при потенціалах, що перевищують $+0,85$ В. На зразках, захищених шаром з досліджуваних бітумів зростання струму не зафіксовано. Що свідчить про високі захисні властивості досліджуваних нафтопродуктів через їх надійну ізоляцію металу основи від контакту з електролітом. Далі, були проведені тривалі вимірювання значення струму на робочому електроді з нанесеним на нього шаром нафтопродуктів, при постійному потенціалі у $+2,5$ В, протягом 30 діб. Незначний катодний струм пов'язаний з процесами полімеризації на межі розділу метал – покриття. Після процесів полімеризації збільшувалось зчеплення захисного шару з металевою основою, що було зафіксовано при

видаленні захисного шару, при закінченні досліджень, для візуального огляду поверхні металевих зразків.

Проведені дослідження показали, що бітуми, які отримані з використанням вторинної сировини, незалежно від типу полімеру володіють високими захисними властивостями металевої поверхні вуглецевої сталі. Тобто, вони здатні запобігати впливу атмосферної корозії, який досліджувався з використанням імітаційних випробувань у водних розчинах 10 % NaCl і 3 % Na₂SO₃ та електрохімічній корозії, що досліджувалася по поляризаційним залежностям, отриманим з використанням потенціостату Р-45Х.

Бібліографічний список

1 Mardupenko A. Technology of modified bitumen production for the road construction [electronic resource] / A. Mardupenko, A. Grigorov, I. Sinkevich, A. Tulskaia // Petroleum & Coal journal. – 2019. – Volume 61. – Issue 4. – P. 672-676. – Access mode: https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/06/PC-X-2019_Tulskaia_43_rev1.pdf

2. Кислова О.В. Основи електрохімії / О.В. Кислова, І.С. Макєєва. – К.: КНУТД, 2017. – 128 с.

3. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – [2е изд., испр. и перераб.]. – М.: Химия, Колос, 2006. – 672 с.

Obtaining polymer-containing bitumen

Mardupenko Olexii Post-graduate student of the Department of Technology
for the processing of oil, gas and solid fuels.

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

Sinkevich Irina professor of the Department of Technology
for the processing of oil, gas and solid fuels.

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

The protective properties of petroleum products obtained with the use of secondary raw materials, in particular polymer-containing bitumen, which are intended to be used as analogues to petroleum products obtained from classical petroleum raw materials, have been carried out.

Keywords: oil sludge, polymer, composition, bitumen, corrosion.

ВИКОРИСТАННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ НАФТИ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ НАПРЯМКУ ЇЇ ПЕРЕРОБКИ

Набіль Абдель Сатер, А.В. Чернявський

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

Представлено метод оперативного прогнозування напрямку переробки нафтової сировини, заснований на визначенні її діелектричної проникності. Даний метод може використовуватися, як попередній етап у дослідженні потенційних можливостей сировини та легко реалізується в умовах нафтового промислу та НПЗ.

Ключові слова: нафта, фракція, напрям переробки, діелектрична проникність, потенційні можливості.

Сьогодні, нафтопереробні заводи України переробляють нафтову сировину за трьома основними напрямками: паливний; паливно-мастильний; нафтохімічний або комплексний (паливно-нафтохімічний або паливно-мастильно-нафтохімічний) [1]. Вибір того чи іншого напрямку визначає: якість сировини, потреба в тих чи інших нафтопродуктах в конкретному регіоні, співвідношення обсягів одержуваних палив (бензину, реактивного, дизельного і котельного палива), потреба нафтохімічної промисловості в окремих видах сировини для нафтохімічного синтезу. При цьому, особливе значення має попередня оцінка потенційних можливостей нафтової сировини, яка займає багато часу та здійснюється у лабораторних умовах. Оперативною альтернативою цієї оцінки, яка може використовуватися на попередньому етапі дослідження, особливо в умовах нафтопромислу або НПЗ, є запропонований нами метод, що включає у себе вимірювання відносної діелектричної проникності (ϵ) підготовленої сировини та реалізується за схемою, наведеною на рис. 1.



Рис. 1 – Структурна схема реалізації методу

Враховуючи те, що на величину ϵ оказують вплив не тільки вуглеводневі фракції [2], що містяться у нафті, а і вода та хлористі солі, то даний метод застосовується тільки для попередньо підготовленої нафтової сировини. Для практичної реалізації запропонованого методу, по-перше, необхідно

експериментальним шляхом для кожного напрямку переробки нафтової сировини визначити параметр (φ), який характеризує співвідношення паливних (п.к. – 350(360) °C) та мастильних ($t_{п.к.} > 350(360)$ °C) фракцій, узагальнити отримані результати та звести до електронної бази. По-друге – встановити відповідність значень величини ϵ нафтової сировини і значень параметру φ по кожному напрямку переробки.

Тоді, реалізувавши наведені вище попередні дії, при надходженні підготовленої нафтової сировини з промислу до НПЗ можна отримати попередню інформацію про потенційні можливості такої сировини, яка дозволить оперативно прогнозувати напрямок її технологічної переробки.

Бібліографічний список

1. Братичак М.М. Технологія нафти та газу: навч. посіб. / М.М. Братичак, О.Б. Гринишин. – Львів: “Львівська політехніка”, 2002. – 180 с.
2. Григоров А.Б. Диэлектрическая проницаемость нефти как дополнительный классификационный признак / А.Б. Григоров, В.А. Руднев // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 2. – С. 51-53.

Use of oil dielectric constant to predict the direction of its refining

Nabil Abdel Sater, postgraduate student, (NTU “KhPI”)

A.V. Chernyavsky, postgraduate student, (NTU “KhPI”)

The method of operational prediction of the direction of refining of petroleum raw materials based on the determination of its dielectric constant is presented. This method can be used as a preliminary step in the exploration of the potential of raw materials and is easily implemented in the oil and oil field.

Keywords: oil, fraction, refining direction, dielectric constant, potential.

**ГУМОВА КРИХТА
ЯК ЕФЕКТИВНИЙ МОДИФІКАТОР БІТУМІВ**
А.О. Нагурський, Б.О. Корчак, Ю.Я. Хлібишин, Т.І. Червінський
Національний університет «Львівська політехніка»

Досліджено вплив гумової крихти на основні властивості бітуму. Встановлено, що використання гумової крихти як модифікатора добре впливає на якість одержаного бітуму. Визначено оптимальні параметри процесу модифікування бітумів гумовою крихтою. Досліджено, що при модифікуванні гумовою крихтою можна отримати бітум з розширеним температурним інтервалом використання і покращеною еластичністю.

Ключові слова: бітум, гумова крихта, температура розм'якшення, модифікування, еластичність.

Бітум дуже розповсюджений і дешевий будівельний матеріал. Він стійкий до впливу різних хімічних реагентів, дії різних видів радіації і тривалого теплового впливу, водо-і газонепроникний. Саме ці властивості бітумів в поєднанні з масовим виробництвом зробили їх незамінними в багатьох галузях. Однак застосування бітуму для дорожнього покриття висуває ряд вимог до його показників (пенетрації, дуктильності, морозостійкості, еластичності і т.п.), бажаних значень яких можна досягнути модифікуванням.

На даний момент універсального полімерного модифікатора для всіх типів бітумів не існує, і звичайно, бути не може. Проте найпоширенішими модифікаторами бітумів, що використовують як за кордоном, так і в Україні, є дивінілстирольні термоеластоласти або сумішеві термоеластоласти. Застосування дивінілстирольних термоеластоластів дозволяють поліпшити теплостійкість і морозостійкість бітумів, підвищити їх еластичність, однак слід відзначити, що вони недостатньо стійкі до ультрафіолету і озону в умовах атмосферного старіння, також використання даних модифікаторів значно підвищує кінцеву вартість бітуму [1].

Як модифікатори бітуму, крім термоеластоластів може бути використана гумова крихта, яка одержується при переробці зношених автомобільних шин. Це дозволяє не тільки економити кошти, але й вирішувати важливу екологічну проблему. При цьому можна отримати гумово-бітумне в'язуче високої якості, оскільки в процесі девулканізації гуми утворюється каучукова речовина, яка структурує бітум.

Для проведення експериментальної частини роботи використовували дорожній нафтовий бітум марки БНД 90/130, а також гумову крихту (фракції діаметром 2 мм і 3 мм). На експериментальній установці було проведено дослідження впливу гранулометричного складу гумової крихти, її процентного вмісту в масі бітуму, температурних режимів і тривалості змішування на якість одержуваного гумово-бітумного в'язучого. Модифікування бітумів гумовою крихтою проводили на установці змішування, яка складається з реактора, обладнаного нагрівачем і регулятором температури, і перемішуючого

пристрою. Процес вивчали в інтервалі температур 373-473 К протягом 250-350 хв. Зразки модифікованих бітумів аналізували з визначенням дуктильності, пенетрації, температури розм'якшення за методом «кільця та кулі» та еластичності.

Отже, встановлено можливість використання гумової крихти у бітумному виробництві. Доведено, що додавання гумової крихти ефективно впливає на основні властивості бітумів: дуктильність, пенетрацію, температуру розм'якшення та еластичність і дає можливість замінити дорогі промислові термоеластомери при одержанні полімерасфальтобетонів. Показано, що додавання гумової крихти в кількості 5-12 % мас. дозволяє на основі окиснених нафтових бітумів отримувати бітум-полімерне в'язуче відповідно до вимог ДСТУ [2]. Враховуючи зниження собівартості бітуму і можливість часткового вирішення проблеми утилізації накопичених за останні десятиліття автомобільних шин, даний метод може бути використаний у промисловості.

Бібліографічний список

1. Serhiy Pyshyev. Polymer modified bitumen: review / Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Grytsenko and Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 4. – P. 631-636.
2. ДСТУ Б В.2.7-135: Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Введено 03.08.2007 р.

Rubber crumb as an effective modifier of bitumen

A.O. Nagursky, PhD in technical sciences, B.O. Korchak, PhD in technical sciences, Y.Ia. Khlibyshyn, PhD in technical sciences, T.I. Chervinsky, PhD in technical sciences (Lviv Polytechnic National University)

The influence of rubber crumb on the basic properties of bitumen is investigated. The use of a rubber crumb as a modifier is found to have a good effect on the quality of the bitumen obtained. The optimal parameters of the process of fixing the bitumen with a rubber crumb are determined. It has been investigated that when modified with a rubber crumb, it is possible to obtain bitumen with an extended temperature range of use and improved elasticity.

Keywords: bitumen, rubber crumb, softening temperature, modification, elasticity.

ОДЕРЖАННЯ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА З ПОКРАЩЕНИМИ ЕКОЛОГІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

В.В. Ткачук¹, П.І. Топільницький², В.В. Романчук²

¹Луцький Національний технічний університет

²Національний університет «Львівська політехніка»

В зв'язку з підвищенням вимог до екологічності викидів відпрацьованих газів автомобілів з дизельними двигунами одержує широке розповсюдження використання палива з біокомпонентами. Проведено дослідження додавання метилового естеру ріпакової олії (МЕРО) та ізобутилового естеру ріпакової олії (ІБЕРО) до дизельного палива. В результаті встановлено, що при додаванні біокомпонентів до нафтового дизельного палива в кількості 7 % покращуються в екологічні показники.

Ключові слова: біопаливо, естер ріпакової олії, ізобутиловий естер ріпакової олії.

Екологічний стандарт Євро 6, який вступив в силу в 2015 року, передбачає зниження викидів двоокису азоту вдвічі для дизельних машин, випущених пізніше цього терміну. Одним з методів розв'язання даної проблеми є додавання певного об'єму екологічно чистих біокомпонентів до дизельних палив [1, 2].

Дизельні біопалива в останні роки одержують за кордоном все більш широке розповсюдження. Збільшення вироблення дизельного палива з рослинної сировини спостерігається в ряді країн Західної Європи, в першу чергу у Німеччині та Франції, а також у США, Бразилії, Малайзії [3]. Якість дизельних палив з рослинної сировини відрізняється від нафтових, що обумовлено різницею в хімічному складі. Найбільш близькі до дизельного палива метилові та ізобутилові естери ріпакової та соєвої олій, метилові естери на основі пальмової олії суттєво відрізняються за властивостями.

Метою даної роботи є встановлення ефективності та економічної доцільності додавання метилового естеру ріпакової олії (МЕРО) та ізобутилового естеру ріпакової олії (ІБЕРО) до дизельного палива.

Фізико-хімічні показники дизельного палива Євро 5 макри Л і альтернативних палив представлено в табл. 1.

Згідно вимог ДСТУ 7688:2015 кількість біокомпонентів в дизельному паливі може становити не більше 7 %, оскільки у стандартній комплектації більшості автомобілів з дизельними двигунами не може використовуватися дизель з більш, ніж 7 % біодобавок. Допускається і більше співвідношення біодобавок в дизелі, проте в такому випадку довелось би додатково адаптувати систему надходження палива, оскільки біодизель, в порівнянні зі звичайним дизелем, більш агресивний до компонентів паливної системи. Також зменшиться час між замінами масла і фільтрів. Тому саме таку кількість біокомпонентів додавали до дизельного палива нафтового походження.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники дизельного палива Євро 5 макри Л і альтернативних палив

Показник	Методи випробувань	Норма для ДП згідно з ДСТУ 7688:2015	Фактичні дані		
			Диз-паливо	Ізобутиловий естер ріпакової олії	Метиловий естер ріпакової олії
Цетанове число, не менше ніж	ДСТУ ISO 5165	51	49	53	54
Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , у межах	ДСТУ EN ISO 3675	820-845	835	875	880
Масова частка поліциклічних ароматичних вуглеводнів, %, не більше ніж	ДСТУ EN 12916	8	7	0	0
Вміст сірки, мг/кг, не більше ніж	ДСТУ EN ISO 20884	10	8	4	3
Температура спалахнення в закритому тиглі, °С, не нижче ніж	ДСТУ ISO 2719	55	58	62	59
Зольність, % (мас.), не більше ніж	ДСТУ EN ISO 6245	0,005	0,004	0,004	0,003
Змащувальна здатність: діаметр плями зносу за температури 60 °С, мкм, не більше ніж	ДСТУ ISO 12156	460	450	420	430
Кінематична в'язкість за температури 40 °С, мм ² /с, у межах	ДСТУ ГОСТ 33	2,00-4,50	3,7	12,1	5,6
Гранична температура фільтрованості, °С, не вище ніж	ДСТУ EN 116	-5	-10	-3	-8

Суміші нафтового палива та біокомпонентів готували перемішуванням протягом 10 хвилин за допомогою механічного гомогенізатора. Суміші не містили воду та не розшаровувались. В результаті одержали два види пального: ДП + 7 % ізобутилового естеру ріпакової олії та ДП + 7 % метилового естеру ріпакової олії. В одержаних біопаливах визначали відповідні фізико-хімічні властивості, які наведені в табл. 2.

При додавання біокомпонентів до нафтового палива збільшилось цетанове число. А чим вище цей показник, тим нижче рівень шуму і димність при роботі двигуна. Крім наших досліджень, ці дані підтверджуються більш ніж двадцятирічним досвідом застосування такого палива в Європі і США. Густина та в'язкість завдяки біокомпонентам дещо збільшились, проте нові значення відповідають вимогам нормативного документу. Це забезпечить прокачуваність палива по паливній системі автомобіля та забезпечить його протизношувальні властивості. Це підтверджується і тим, що площа змащуючої плівки, яка вкриває поверхню, збільшується при використанні біокомпонентів.

Таблиця 2

Фізико-хімічні показники альтернативного дизельного палива з біокомпонентами

Показник	Методи випробувань	Норма для ДП згідно з ДСТУ 7688:2015	Фактичні дані	
			ДП + 7 % ізобутилового естеру ріпакової олії	ДП + 7 % метилового естеру ріпакової олії
Цетанове число, не менше ніж	ДСТУ ISO 5165	51	51	51
Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , у межах	ДСТУ EN ISO 3675	820-845	842	839
Масова частка поліциклічних ароматичних вуглеводнів, %, не більше ніж	ДСТУ EN 12916	8	7	7
Вміст сірки, мг/кг, не більше ніж	ДСТУ EN ISO 20884	10	7,2	7,1
Температура спалахнення в закритому тиглі, °С, не нижче ніж	ДСТУ ISO 2719	55	60	59
Зольність, % (мас.), не більше ніж	ДСТУ EN ISO 6245	0,005	0,004	0,004
Змашувальна здатність: діаметр плями зносу за температури 60 °С, мкм, не більше ніж	ДСТУ ISO 12156	460	430	438
Кінематична в'язкість за температури 40 °С, мм ² /с, у межах	ДСТУ ГОСТ 33	2,00-4,50	4,3	3,9
Гранична температура фільтрованості, °С, не вище ніж	ДСТУ EN 116	–5	–6	–9

За вмістом сірки, зольності та масовій частці поліциклічних ароматичних вуглеводнів нове біопаливо має значно кращі показники порівняно з нафтовим, що покращує його екологічні властивості. Ще одна з переваг полягає в тому, що паливо з додаванням метилових та ізобутилових естерів ріпакової олії має поліпшені якості по миючим властивостям. Решта показників знаходяться в межах вимог ДСТУ 7688:2015.

Бібліографічний список

1. Моторні палива: властивості та якість. Підручник / С.В. Бойченко, А.П. Пушак, П.І. Топільницький, К. Лейда. – К.: Центр учбової літератури, 2017. – 324 с.
2. Топільницький П.І., Гринишин О.Б., Мачинський О.Я. Технологія первинної переробки нафти і газу: підручник. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 468 с.

3. А.Б. Виппер, А.Ю. Евдокимов. Дизельные топлива на базе растительного сырья за рубежом / Нефтепереработка и нефтехимия, № 6, 2004. – С. 11-14.

Production of diesel fuel with improved environmental properties

Tkachuk V.V., PhD in technical sciences (LNTU),

Topilnytskyi P.I., PhD in technical sciences,

Romanchuk V.V., PhD in technical sciences (NULP)

Due to the increased environmental requirements of the exhaust emissions of diesel-powered cars, the use of bio-fuel fuels is widespread. Addition of rapeseed methyl ester (MEERO) and isobutyl rapeseed oil ester (IBERO) to diesel fuel has been investigated. As a result, it is found that by adding biocomponents to petroleum diesel in the amount of 7 % improve the environmental performance.

Keywords: *biofuel, rapeseed oil ester, isobutyl rapeseed oil ester.*

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВАЖКИХ НАФТ ЯБЛУНІВСЬКОГО РОДОВИЩА

П.І. Топільницький¹, В.В. Романчук¹, Т.В. Ярмола¹, Д.В. Зінченко²

¹Національний університет «Львівська політехніка»

²АТ «Укргазвидобування»

Досліджено нафти Яблунівського родовища Полтавської області України, що дає можливість вибрати подальші шляхи їх переробки. Визначено фракційний склад методом імітованої дистиляції, основні фізико-хімічні характеристики, визначено структурно-механічні властивості, вміст металів та елементний склад. Результати досліджень показали, що нафти є важкими з високим вмістом сірки, не містять світлих дистилятів, мають високу густину та в'язкість, велику кількість металів.

Ключові слова: *важка нафта, фізико-хімічні властивості, реологічні властивості.*

Запаси важких нафт значно перевищують запаси легких і малов'язких нафт і, за оцінками фахівців, вони складають від 650 млрд. т до 1 трлн. т [1]. Це майже в п'ять разів перевищує об'єм залишкових запасів нафт малої та середньої в'язкості, які складають лише 162,3 млрд. т. Одним з родовищ високов'язкої нафти в Україні є Яблунівське родовище, розташоване в Полтавській області на відстані 17 км від м. Лохвиця. Знаходиться в північно-західній частині приосьової зони Дніпровсько-Донецької западини в межах південного схилу Жданівської депресії. На поточний час розвідані запаси нафти московських та башкирських відкладів Яблунівського родовища складають близько 50 млн. т, де зосереджено більше 90 % всіх розвіданих запасів нафти родовища [2]. Незважаючи на тривалий час розробки покладів нафти башкирських і московських відкладів, ступінь їх геологічної вивченості залишається низьким. Виникає необхідність у проведенні спеціальних досліджень з метою визначення напрямків переробки вуглеводневої сировини та вивчення фізико-хімічних властивостей нафти, адже до цього часу вони проводилися в дуже обмеженому обсязі.

Виконано детальне дослідження важкої нафти Яблунівського родовища Полтавської області України: нафти свердловини 152 густиною 869 кг/м³ при 20 °С, та свердловини 153 густиною 870 кг/м³ при 20 °С. Слід зауважити, що при видобутку важкої нафти Яблунівського родовища використовувалась закачування розчинника в пласт, тому нафти свердловин 152 та 153 містять розчинник, який в подальшому при фракційній розгонці нафт повністю відганяється до 110 °С.

Визначення густини, вмісту хлористих солей та води, вмісту сірки в нафтах проводили за стандартами методиками [3]. Проведена розгонка даних нафт методом імітованої дистиляції, яка є аналогом ASTM D 2887, ASTM D 5307 і ASTM D 6352. Визначення вуглецю та водню проводили методом Лібіха-Прегля. Визначення азоту проводили за методом Дюма-Прегля. Вміст сірки у

нафтах визначали методом спалюванням наважки нафти в кварцевій трубці при високій температурі. Вміст кисню визначали побічно – по різниці між 100 % і сумою інших елементів. Дослідження структурно-механічних властивостей нафтопродуктів проводили на віскозиметрі Rheomat-30 фірми Contraves AG (Швейцарія). Вміст металів в нафті з визначенням вмісту заліза, ванадію, нікелю, хрому та інших елементів проводили на спектрометрі енергій рентгенівського випромінювання СЕР-01.

Фракційна розгонка показала, що в нафтах свердловин 152 та 153 вміст розчинника становить близько 30 %. Бензинових фракцій у всіх досліджених нафтах близько 5 %. Вихід дизельних фракцій становить близько 35-40 %, температура застигання залишку після розгонки висока та сильно залежить від температури кінця перегонки нафти. Це ускладнює процес ректифікації з більш глибоким відбором дистилатів.

В табл. 1 представлено результати визначення фізико-хімічних властивостей нафти Яблунівського родовища.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості нафт

Показник	Свердловина 152	Свердловина 153
Густина при 20 °С, кг/м ³		
з розчинником	869	870
без розчинника	953	936
В'язкість при 20 °С з розчинником, сСт	15,633	29,182
В'язкість при 50 °С з розчинником, сСт	7,295	12,159
Кислотність, мгКОН/см ³	0,78	2,53
Вміст сірчано-кислотних смол, %	32,1	33,6
Температура застигання нафти з розчинником, °С	нижче -20	нижче -20
Температура застигання нафти без розчинника, °С	+2	-10

В досліджуваних зразках нафт визначали динамічну в'язкість при температурах 20-70 °С та швидкостях зсуву від 0 до 452 с⁻¹. З усього масиву досліджень вибрано показники динамічної в'язкості при температурах від 20 до 70 °С при швидкості зсуву 25 с⁻¹, які представлено на рис. 1. Слід зауважити, що при перекачуванні нафти зі свердловин №152, 153 можуть виникнути труднощі. Так, динамічна в'язкість при 20 °С і швидкості зсуву 25 с⁻¹ для свердловини № 152 становить 1212 МПа·с і до 24 °С її неможливо перекачувати, оскільки це перевищує «поріг неможливості прокачування нафти». Відповідно нафту свердловини 153 не можливо прокачувати до температури 33 °С.

Досліджувані нафти мають високу густину (> 930 кг/м³ без розчинника) та характеризуються як дуже важкі нафти; вміст сірки в нафтах є високим і становить близько 2 %, тобто нафти характеризуються як сірчисті; в нафтах присутня велика кількість металів, всі нафти є ванадієвого типу, співвідношення V/Ni >1; нафти характеризуються високою температурою

застигання; видобуток, зневоднення, первинна переробка таких нафт можливі тільки при розведенні їх газовим конденсатом або прямогонними легкими фракціями.

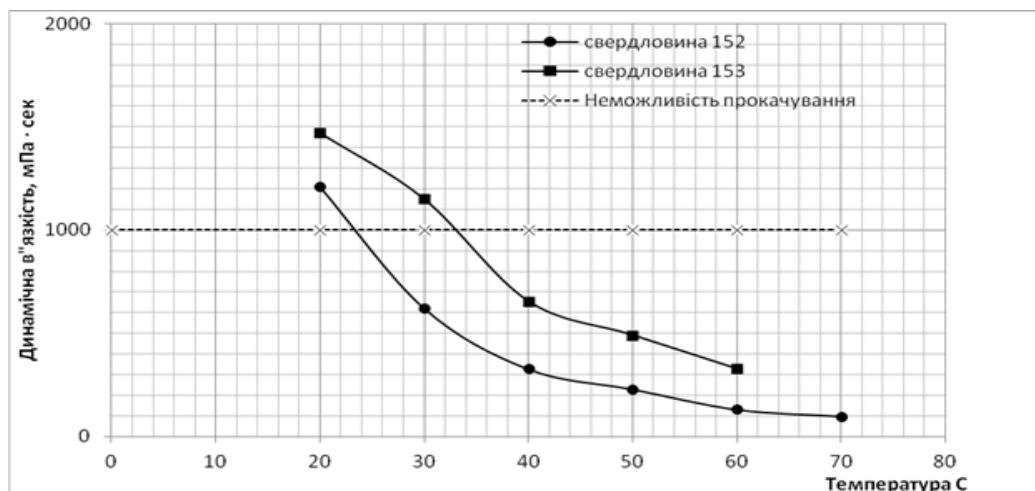


Рис. 1 – Зміна динамічної в'язкості нафт Яблунівського родовища при температурах від 20 до 70 °C при швидкості зсуву 25 с⁻¹

Загальна схема переробки вимагає більш детальної наукової проробки.

Бібліографічний список

1. World Oil Review. Volume 1/2018. Режим доступу: https://www.eni.com/docs/en_IT/enicom/company/fuel-cafe/WORLD-OIL-REVIEW-2018-Volume-1.pdf
2. Topilnytskyy, P., Paiuk, S., Stebelska, H., Romanchuk, V., Yarmola, T. Technological features of high-sulfur heavy crude oils processing / Chemistry and Chemical Technology Volume 13, Issue 4, 2019, P. 503-509.
3. Топільницький, П.І. Технологія первинної переробки нафти і газу: підручник / П.І. Топільницький, О.Б. Гринишин, О.Я. Мачинський, Нац. ун-т “Львівська політехніка”. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2014. – 461 с.

Research of physical and chemical properties of heavy oil from Yablunivske deposit

Topilnytskyy P.I., PhD in technical sciences, Romanchuk V.V.,
PhD in technical sciences (NULP), Yarmola T.V. postgraduate (NULP),
Zinchenko D.V., vice-director, (JSC “Ukrigasvydobuvannya”)

The oil of the Yablunovsky deposit of the Poltava region of Ukraine has been investigated, which give the opportunity to choose further ways of their processing. The fractional composition was determined by the simulated distillation method, the basic physicochemical characteristics, the structural-mechanical properties, the metal content and the elemental composition were determined. The results of the research showed that the oils are heavy, high in sulfur, free of light distillates, high density and viscous, high metals content.

Keywords: heavy oil, physicochemical properties, rheological properties.

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАФТИ РОДОВИЩА МАНГИШЛАКУ

М. Умбарова, О.В. Богоявленська
*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

*Досліджено фізико-хімічні характеристики нафти родовища Мангишлаку.
Проведено типізацію та оцінку товарних властивостей нафти.*

Ключові слова: бензинова фракція, нафта, фізико-хімічні характеристики, фракційний склад, хроматографія.

Нафта є унікальним видом палива, яке може бути перероблено на багато продуктів, головними з яких є бензин та дизельне пальне. Нафти родовищ Мангишлаку мають низку загальних ознак – містять одночасно велику кількість парафінів та смол. Таке рідкісне у природі поєднання робить ці нафти цінною хімічною сировиною, однак ускладнює їх видобуток, транспортування та переробку. Тому актуальним є питання депарафінізації нафт родовищ Мангишлаку. Цей процес вирішує два завдання: нафти стають низькозастигаючими та високорухливими, тобто вирішується питання транспортування. По-друге, дозволяє отримати цінну сировину для хімічних та нафтохімічних виробництв – парафін [1, 2].

Визначення фізико-хімічних властивостей досліджуваної нафти свідчить, що вона є низькосірчистою (вміст сірки становить 0,1 %), має низьку кислотність (кислотне число становить 0,04 мг КОН на 1 г нафти). У знесмоленій на сілікагелі пробі нафти міститься парафіну 22 %, а температура його плавлення – 59 °С. При визначенні парафіну в дистиляті з межами відбору: початок кипіння – 190 °С та 190 °С – 360 °С його вміст становить 0,02 та 9 % відповідно. Вміст асфальтенів складає 0,98 %, коксуємість – 2,97 %.

Бензиновий дистилят досліджуваної нафти має високе октанове число (65 пунктів) і може бути використаний як компонент автомобільного бензину. Сірка в цій фракції відсутня.

Високий вміст парафінових вуглеводнів і, відповідно, висока температура застигання досліджуваного зразка нафти дозволяє при прямій перегонці отримати дизельне пальне полегшеного фракційного складу.

Залишок досліджуваного зразка нафти є високозастигаючим, низькосірчистим, має низьку коксуємість. Внаслідок високого вмісту твердих вуглеводнів така нафта є непридатною для отримання високоякісних бітумів.

Бібліографічний список

1. Левинте, М.Е. Глубокая переработка нефти / М.Е. Левинтер, С.А. Ахметов. – М.: Химия, 1992. – 224 с.
2. Проскурякова, В.А. Химия нефти и газа / В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1989.

Mangishlak deposits oil physical and chemical properties determination

M. Umbarova student, E.V. Bogoyavlenskaya PhD in technical sciences
(NTU «KhPI»)

The physical and chemical characteristics of Mangyshlak oil have been investigated. Typing and evaluation of commodity properties of oil.

Keywords: *gasoline fraction, oil, physicochemical characteristics, fractional composition, chromatography.*

МЕТОДИ ЗМІНИ ГРУПОВОГО СКЛАДУ СИРОВИНИ У ВИРОБНИЦТВІ БІТУМІВ

Ю.Я. Хлібишин, О.Б. Гринишин, М.І. Донченко

Національний університет «Львівська політехніка»

Описано основні методи, які можна використовувати у бітумному виробництві для зміни групового складу сировини та впливу на експлуатаційні характеристики бітуму. До таких методів входять: окиснення, деасфальтизація, вісбрекінг.

Ключові слова: бітум, груповий склад, окиснення, деасфальтизація, вісбрекінг.

Невідповідність групового складу нафтових залишків, високий вміст парафінів часто спричиняють низьку якість бітумів або взагалі унеможливають їхнє одержання. Особливо це актуально для українських нафтопереробних заводів, оскільки на них здебільшого переробляють малосмолисті парафіністі нафти. Саме тому в процесі виробництва бітумів необхідно змінювати у потрібному напрямку груповий склад сировини.

Найбільш розповсюдженим методом зміни групового складу сировини під час виробництва бітумів є окиснення. Під час окиснення вміст олив зменшується, а вміст смол та асфальтенів зростає [1]. Така зміна групового складу спричиняє зміну технічних характеристик бітуму. Зокрема підвищується температура розм'якшення та дуктильність бітуму, а його пенетрація зменшується. Це дуже зручно зображати за допомогою трикутних діаграм [2].

Оскільки парафінові структури інертні до окиснення, їхня кількість в процесі окиснення практично не змінюється. Наявність парафінових вуглеводнів у сировині ускладнює одержання дорожніх бітумів, оскільки вони погіршують здатність бітуму розтягуватися, знижують температурний інтервал пластичності, міцність та адгезію. Процес депарафінізації, який широко застосовують для вилучення парафінів з нафтових фракцій, для важких залишків, що є сировиною бітумного виробництва, використовувати недоцільно.

Нами досліджено можливість використання відомого процесу вісбрекінгу для проведення термічної деструкції парафінових структур, які входять до складу парафіністої сировини бітумного виробництва. Процес здійснювали в температурному інтервалі 400-420 °С. Одержаний залишок вісбрекінгу в подальшому окиснювали з одержанням бітуму. Встановлено, що одержані таким чином бітуми характеризуються дещо вищою температурою розм'якшення та нижчою пенетрацією порівняно з бітумом, одержаним окисненням гудрону.

Процес деасфальтизації також використовується для одержання бітуму, або сировини для його виробництва. Відомо, що наявність асфальтенів в бітумі є однією з причин його низької дуктильності. Тому альтернативним напрямком

використання процесу деасфальтизації є часткове вилучення асфальтенів з бітуму для покращення пластичних та еластичних властивостей останнього.

Ще одним способом впливу на груповий склад бітумів та підвищення якості бітумів є застосування різноманітних додаткових речовин – модифікаторів, які вводять або в сировину для бітумного виробництва, або додають безпосередньо у готовий бітум [3].

Важливою є також зміна групового складу бітумів в процесі експлуатації. Встановлено, що внаслідок тривалої експлуатації бітумних покриттів відбувається поступове зменшення вмісту в них олив і смол та збільшення вмісту асфальтенів. Саме ця зміна групового складу є основною причиною «старіння» нафтових бітумів, що призводить до погіршення їхньої якості і в кінцевому результаті до руйнування бітумних покриттів.

Бібліографічний список

1. Fryder I. Usage of pyrolysis heavy resin for the petroleum bitumen production / Iryna Fryder, Oleh Grynysyn, Yuriy Khlibyshyn // Proceedings of the National Aviation University. – 2013. – № 4(57). – P. 135-138.

2. Хлібишин Ю.Я. Новий метод відображення властивостей нафтових бітумів залежно від їх групового складу / Ю.Я. Хлібишин, І.В. Фридер, О.Б. Гринишин, І.Я. Почапська // Нафтогазова галузь України. – 2015. – № 6. – С. 30-32.

3. Гринишин О.Б. Методи одержання нафтових бітумів на основі залишків переробки парафіністих нафт / О.Б. Гринишин, І.В. Фридер // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 3. – С. 109-111.

Methods of changing the group composition of raw materials in the production of bitumen

Yu.Ya. Khlibyshyn, PhD in technical sciences, O.B. Grynysyn, Doctor of Technical Sciences, M.I. Donchenko, post graduate student
(Lviv Polytechnic National University)

The basic methods of changing the group composition of the raw materials for bitumen production are described. The influence of the composition of the raw materials on the performance characteristics of bitumen is investigated. The main methods of changing the group composition such as oxidation, deasphalting, visbreaking are considered.

Keywords: bitumen, group composition, oxidation, deasphalting, visbreaking.

ВИВЧЕННЯ ВІДМІННОСТЕЙ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ ТА НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ

Т.І. Червінський, Р.І. Прокоп, Н.В. Нікітіна

Національний університет «Львівська політехніка»

У роботі вивчено зміну експлуатаційних властивостей та термічну стабільність вихідних і відпрацьованих мінеральних та напівсинтетичних моторних олив. Показано, що термічний розклад досліджуваних моторних олив за однакових умов відбувається неоднаково, що зумовлено як зміною хімічного складу, так і неоднаковим зношенням пакету присадок. Встановлено, що найбільша втрата маси оливи має місце при її експлуатації у бензинових двигунах внутрішнього згорання.

Ключові слова: *моторна олива, термічний розклад, втрата маси, дериватограма.*

На сьогодні, коли вітчизняний автомобільний ринок все більше наповнюється автомобілями закордонних виробників, окреме місце посідають автомобілі вітчизняного виробництва та країн ближнього зарубіжжя. Усі сучасні автомобілі закордонного виробництва вимагають використання виключно синтетичних змащувальних олив, водночас старші за віком виробництва автомобілі, сільгосптехніка та автомобілі комерційного класу використання працюють на мінеральних або напівсинтетичних моторних оливах. Використання синтетичних олив у двигунах таких автомобілів може призвести до руйнування прокладок, сальників та в кінцевому випадку – до ремонту двигуна.

Для забезпечення надійної роботи ДВЗ моторні оливи повинні виконувати три важливі вимоги: змащувати, охолоджувати та вимивати вузли тертя від залишків зношення деталей. Під час експлуатації моторної оливи у двигуні внутрішнього згорання (ДВЗ) вона зазнає певних перетворень у хімічному складі та змін експлуатаційних властивостей: контактує із гарячими деталями ДВЗ, киснем повітря, зазнає каталітичну дію металів, обводнюється, розбавляється залишками незгорілого палива, накопичує у своїй товщі пил, продукти зношення деталей та розкладу присадок тощо. Для продовження безремонтного експлуатування ДВЗ, відпрацьовану оливу замінюють на нову. Однак, найбільш пагубний вплив на зміну експлуатаційних властивостей оливи має дія високих температур у ДВЗ. З метою зменшення тертя між поверхнями деталей, а отже й зменшення зношення деталей двигуна, моторна олива за допомогою оливної помпи потрапляє у всі важливі трибологічні вузли у ДВЗ, зокрема – для змащування поршня і стінки циліндра камери згорання, де зазнає пагубної дії високих температур, піддається термічному розкладу й частково згорає. За таких умов зростає токсичність вихлопних газів, або ж має місце утворення нагарів та лакових відкладів, що призводить до місцевого перегріву деталей ДВЗ, появи некерованого самозаймання й детонаційного згорання палива. Водночас, втрати моторної оливи від згорання є найбільшими й

неминучими. Їх можна зменшити до мінімуму, додаючи до неї певні присадки, проте виключити повністю неможливо.

У роботі вивчено термічну стабільність вихідних (свіжих) та відпрацьованих мінеральної й напівсинтетичної олив. Дослідження термічної стійкості зразків олив і груп вуглеводнів, які входять до їх складу, проводили на дериватографі Q-1500D системи “Паулік-Паулік-Ердей” з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп’ютерної програми. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв. в атмосфері повітря. Еталонною речовиною був алюмінію оксид.

На основі отриманих результатів проведених досліджень встановлено, що найбільша втрата маси оливи за умов роботи у ДВЗ буде для оливи бензинового ДВЗ, порівняно з оливою дизельного двигуна. Показано, що відпрацьовані мінеральні оливи, на відміну від напівсинтетичних, характеризуються нижчою термічною стійкістю, у порівнянні з вихідними, що зумовлено зміною хімічного складу та зношенням пакету присадок впродовж терміну їх використання у ДВЗ.

The study of differences in thermal stability of mineral and semi-synthetic motor oils

T.I. Chervinskyi, PhD in chemical sciences; R.I. Procop, postgraduate;
N.V. Nikitina, student

The change of operational properties and thermal stability of the starting and spent mineral and semi-synthetic motor oils is studied in the work. It is shown that the thermal decomposition of the engine oils under the same conditions is uneven, which is caused by the change in the chemical composition and the unequal wear of the additive package. It is established that the greatest loss of mass of oil occurs during its operation in gasoline engines of internal combustion.

Keywords: motor oil, thermal decomposition, mass loss, [thermogram](#).

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

**Кафедра технології переробки нафти, газу
та твердого палива**

**СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ
ПАЛЬНИХ КОПАЛИН**

**Тези доповідей
ІІІ МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ
КОНФЕРЕНЦІЇ**

Укладач
Відповідальний секретар
Технічний редактор

Мірошніченко Д.В.
Білець Д.Ю.
Шумейко В.М.

Формат видання 60х90/16. Ум. друк. арк. 4,8
Тираж 50 прим. Зам. №0501

Видавець ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРІНТ»
вул. Багалія, 16, м. Харків, 61002,
свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4568 від 17.06.2013.

Виготовлювач ФЛ-П Черняк Л. О.
61002, м. Харків, вул. Багалія, 16
Свідоцтво № 24800000000079553, від 16.05.2007 р.